Über die Oxydation von Manganhydroxyd und über höherwertige Oxyde und Oxydhydrate des Mangans

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Werner Marti
von Sumiswald

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 20. Juni 1944.

Der Dekan:
Hrch. Huttenlocher.

Über die Oxydation von Manganhydroxyd und über höherwertige Oxyde und Oxydhydrate des Mangans

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Werner Marti
von Sumiswald

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 20. Juni 1944.

Der Dekan:
Hrch. Huttenlocher.

Photomechanische Reproduktion Schüler A.G., Biel · 1945

Herrn Prof. Dr. W.Feitknecht,der mich zu dieser Arbeit veranlasste,spreche ich für seine wertvollen Anregungen und sein unermüdliches Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Lebenslauf.

Am 23.September 1915 wurde ich, Werner Marti als ältestes von drei Geschwistern in Ebnat - Kappel (Toggenburg) geboren. Ich besuchte die Primar- und Sekundarschule in Herzogenbuchsee und das Gymnasium in Burgdorf,wo ich im Herbst 1934 die Maturität bestand.Nach einem Semester an der Lehramtschule wandte ich mich dem Chemiestudium an der Universität Bern zu,wo ich bis zu meinem Studienabschluss verblieb.Auf Neujahr 1943 wurde ich zum Assistenten an der anorganischen Abteilung des chemischen Institutes gewählt.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung 1

Die Bedeutung des Problems und die Ergebnisse älterer Arbeiten. 1
Die Manganoxyde mit bekannter Struktur 4
Zusammenstellung der Gitterkonstanten 11
Ionenradien und Rauminhalt pro O-Atom 12
Problemstellung 12

II. Versuchsmethodik. 13

a) Methoden der Fällung und Oxydation 13
b) Isolierung der oxydierten Produkte 17
Einfluss der Alkohol-Aceton-Trocknung 18
c) Die röntgenographische Untersuchung 21
d) Analytische Methoden 22
e) Herstellung der Standardoxyde 25

III. Die Oxydation von Manganhydroxyd mit molekularem Sauerstoff. 27

1) Ergebnisse früherer Untersuchungen 27
2) Fällung von Hydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff oder Luft. 29
Zusammenfassung 34
3) Oxydation von gefälltem Hydroxyd 37
a) Das frischgefällte Hydroxyd und seine Alterung. 37
b) Die Oxydation von frischgefälltem Hydroxyd 37
1. rasche Oxydation 37
2. langsame Oxydation 40
3. Einfluss der Fällungsgeschwindigkeit 43
4. Umlagerung bei Luftausschluss 43
c) Die Oxydation von gealtertem Hydroxyd 45
1. Einfluss der Alkalikonzentration 45
2. rasche Oxydation 47
3. langsame Oxydation 50

d) Die Oxydation bei erhöhter Temperatur 54
Zusammenfassung 55
4) Deutung der Beobachtungen 56
Reaktionsschema 61

IV. Oxydation von Ammoniak und Ammoniumionen enthaltenden Mangansalzlösungen mit molekularem Sauerstoff. 62

a) Zustand des Mangans in diesen Lösungen 62
b) Fällungsgrenzen in den gepufferten Lösungen 63
c) Verlauf der Oxydation bei pH = 9.3 65
d) Einfluss weiterer Faktoren auf das Endprodukt 69
Zusammenstellung der Endprodukte 70
Oxydation bei erhöhter Temperatur 71
e) Diskussion der Ergebnisse 72

V. Fällung von wasserstoffperoxydhaltiger Mangansalzlösung mit Ammoniak oder Natronlauge. 74

1) Ergebnisse früherer Untersuchungen 74
2) Bildung von Mn_3O_4 76
3) Bildung von γ-Mn_2O_3 79
4) Bildung von α-Mn_2O_3 81
5) Bildung von γ-MnOOH 83
6) Bildung von α-MnOOH 84
7) Bildung von $Mn_5O_9 \cdot xH_2O$ 87
8) Gemische von α-MnOOH + $Mn_5O_9 \cdot xH_2O$ 90
9) Zusammenfassung 93

VI. Braunsteine und Manganite. 96

1) Zusammenstellung des bekannten Tatsachenmaterials 96
2) Manganite nach Sarkar und Dhar 98
3) Herstellung von Manganiten durch Oxydation von Al- und Fe(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd 100

4) Langsame Fällung von fremdmetallsalzhaltiger Mangansalzlösung mit Permanganat 102
5) Umwandlungen der Manganite beim Erhitzen mit Säure oder Wasser 103
a. Fremdmetallmanganite 103
b. Manganomanganite 104
c. Schlussfolgerungen 106
6) Reaktion von Manganiten mit organischen, brennbaren Flüssigkeiten 107

VII. Neuaufgefundene Strukturen. 108

1) Mn(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd 108
2) Mn_4O_5 109
3) Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 110
4) α-Mn_2O_3 111
5) γ-MnOOH 113
6) β-MnOOH 114
7) α-MnOOH 115
8) $Mn_5O_9 . xH_2O$ 117
9) γ-MnO_2 120
10) α-MnO_2 121

VIII. Zusammenfassung. 122

Literaturverzeichnis

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546502_0013

I. Einleitung.

Die Bedeutung des Problems und die Ergebnisse älterer Arbeiten.

Im Anschluss an die im hiesigen Institut erfolgten Untersuchungen über die Autoxydation von Kobalthydroxyd (1) und die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten über die Autoxydation von Eisen II - Hydroxyd, erschien es aussichtsreich auch die Oxydation von Manganhydroxyd mit modernen Methoden zu verfolgen.

Die mannigfaltigen Anwendungsgebiete der Oxyde, Hydroxyde und Oxydhydrate des Mangans in Wissenschaft und Technik als Katalysatoren, Oxydationsmittel, Depolarisatoren in Trockenelementen, die Verwendung als Mischkatalysatoren in Verbindung mit andern Schwermetalloxyden, wie zum Beispiel im Hopcalit, ferner die Rolle des Mangans im Weldonverfahren führten wiederholt zu eingehenden Untersuchungen dieser Verbindungen.

Die Kristallchemie der Manganoxyde bietet infolge der Mannigfaltigkeit der Strukturen, der verschiedenen Modifikationen und der zum Teil einfachen geometrischen Zusammenhänge untereinander grösstes Interesse.

Ueber die Autoxydation von Manganhydroxyd liegt eine ziemlich umfangreiche ältere Literatur vor. Untersuchungen mit modernen Hilfsmitteln wurden nur einige wenige durchgeführt.

J. Meyer und Schüler (2 und 3) fanden, dass Manganhydroxyd in alkalischer Suspension von molekularem Sauerstoff zu MnO_2 oxydiert werde. Später stellten jedoch Lievin und Hermann (4) fest, dass die Oxydation nur bis zu einem Oxyd mit weniger aktivem Sauerstoff führt. Erfolgt die Fällung des Hydroxyds mit einem Alkaliunterschuss oder mit Ammoniak, so soll nach Meyer (2,3) und nach Hermann (5) nur die dreiwertige Stufe $Mn_2O_3.xH_2O$ erreicht werden.

Die einzige röntgenographische Untersuchung stammt von Simon (6) , der einen künstlichen Pyrochroitkristall längere Zeit der Lufteinwirkung aussetzte.Die Oxydation führte zu einem Mn_2O_3 , dessen Diagramm mit dem des Hausmannits übereinstimmte.

Die Oxydation von Manganhydroxyd in ammonsalzhaltiger Lösung soll nach Meyer und Nerlich (2) zu dreiwertigem Manganhydroxyd führen.Nach Dubois (7) führt die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Suspension zu $Mn_2O_3.x\ H_2O$,während ein Alkaliüberschuss,je nach dem pH,eine höhere Oxydationsstufe zur Folge hat.(Eine eingehende Besprechung dieser Arbeiten findet sich jeweils am Anfang der betreffenden Kapitel!).

Nach Le Blanc und Wehner (8) führt die Oxydation von MnO bei erhöhter Temperatur zu $MnO_{1.58}$. Bis zu $MnO_{1.10}$ wurde keine Gitteränderung beobachtet. $MnO_{1.15}$ und die folgenden bestanden aus einem zweiphasigen System MnO + Mn_3O_4 ,das bei weiterer Oxydation über Mn_3O_4 in ein tetragonales Mn_2O_3 überging.Baroni (9) konnte mit Hilfe von Elektronenbeugungs-Aufnahmen die Ergebnisse von Le Blanc und Wehner bestätigen.Durch stufenweise Oxydation bei erhöhter Temperatur und unter Druck konnte Holtermann (10) das MnO in $MnO_{1.95}$ überführen.Eine höhere Oxydationsstufe konnte nicht erreicht werden.Auch auf anderem Weg hergestelltes "unreines MnO_2" konnte unter Druck nicht weiteroxydiert werden, was einer gewissen Löslichkeit von Mn_2O_3 in MnO_2 zugeschrieben wurde.Durch thermische Zersetzung gewonnenes cubisches Mn_2O_3 konnte auch unter Anwendung eines Druckes von 300 Atm. nicht weiteroxydiert werden,während sich das auf nassem Weg erhaltene Mn_2O_3 leicht in $MnO_{1.95}$ überführen liess.Die Oxydation von Mn_3O_4 führte nur zu Mn_2O_3.

Sehr zahlreich sind die Herstellungsmöglichkeiten von "MnO_2" durch Oxydation von zweiwertigem Mangan mit verschiedenen Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung.Reines MnO_2 kann nach Dubois (7) primär nur durch thermische Zersetzung von Mangannitrat erhalten werden.Alle Darstellungsmethoden auf nassem Weg liefern ein sogenanntes "unreines Dioxyd " mit einem Sauerstoffdefizit und einem wechselnden Wassergehalt.In alkalischem Milieu hergestelltes " Mangandioxyd " enthält stets eine,je nach den Herstellungsbedingungen schwankende Menge Alkali.(van Bemmelen 11).

Die Aufnahme der Fremdmetalle wurde verschieden interpretiert.Die eine Hypothese nahm eine reine Adsorption an(11), eine andere eine rein chemische Bildung von Fremdmetallmanganiten (ältere Literatur).Liepatoff (12) stellt fest,dass an der rein chemischen Sorptionstheorie nicht festgehalten werden könne.

Die gleiche Erscheinung der Aufnahme von vorwiegend basischen Anteilen kann nun auch zur Adsorption oder Bindung von $Mn(OH)_2$ durch MnO_2 führen.So wurdenin der älteren Literatur ungefähr 150 verschiedene Oxyde beschrieben,die einen Sauerstoffgehalt zwischen MnO und MnO_2 aufwiesen.Die meisten erwiesen sich jedoch als Gemische bekannter Oxyde (Dubois, 7).

Ueber die Art der Bindung des Wassers in dem auf nassem Wege hergestellten MnO_2 liegt eine recht grosse Anzahl Arbeiten vor,doch sind die Ergebnisse sehr verschieden.Biltz und Ralphs (13) stellten mit flüssigem Ammoniak ein Monohydrat fest,was aber auf eine Bildung von Ammoniummanganit zurückgeführt werden musste.Messungen der Dielektrizitätskonstanten und verschiedene Abbaumethoden ergaben,dass das Wasser bis auf einen kleinen Rest in beweglicher Form vorhanden ist (Glemser,14).Die verschiedenen natürlichen Braunsteinarten enthielten verschiedene Mengen festgebundenes Wasser.Auch an verschieden hergestellten,unreinen Mangandioxyden konnten mit Hilfe thermischer Abbaumethoden keine

definierten Hydrate festgestellt werden.(15). Simon und Feher (16) bezeichnen das an MnO_2 gebundene Wasser als kolloidchemisch, kapillar und osmotisch gebunden.Nach Versuchen von Siemonsen (17) enthält ein α - MnO_2 nach mehrtägigem Trocknen über P_2O_5 ca. 0.5 Mol H_2O . Auf nassem Weg hergestelltes Mangandioxyd gibt nach Dubois (7) schon von 200° an neben Wasser auch Sauerstoff ab; ein Hydrat wurde nicht festgestellt.Die Gleichgewichtsverhältnisse schwanken je nach den Herstellungsbedingungen des Mangandioxyds und der Temperatursteigerung sehr stark.

Die Erwärmung des nach verschiedenen Methoden hergestellten schwarzen $Mn_2O_3.H_2O$ im Vakuum über 100° führt nach Dubois zu MnOOH (Manganit),das bei 250° in Mn_2O_3-γ übergeht.Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird sehr langsam MnOOH erhalten.Beim Erwärmen unter Luftzutritt entsteht $MnO_{1.95}$ mit der Struktur von Pyrolusit. Dieselben Resultate erhielt Pavlowitsch (18) beim Erwärmen von natürlichem Manganit.

Die Manganoxyde mit bekannter Struktur.

Da die Nomenklatur der verschiedenen Manganoxyde,Oxydhydrate und Hydroxyde teilweise noch sehr unübersichtlich ist,zum Teil auch Doppelbezeichnungen vorkommen,erschien es vorteilhaft,einmal alle betreffenden Arbeiten zusammenzustellen.Mehrfach weichen auch die von verschiedenen Autoren bestimmten Gitterkonstanten erheblich voneinander ab.

MnO Manganosit. cubisch Steinsalztyp.

a = 4.42 Å (Wert der Strukturberichte)

Es finden sich aber in der Literatur noch andere Werte,die zum Teil ziemlich schlecht übereinstimmen.

a = 4.40 Levi (19)	a = 4.44 Goldschmidt (22)
a = 4.409 Fontana (20)	a = 4.43 Goldschmidt (22)
a = 4.47 Ott (21)	a = 4.435 Broch (23)

Darstellung durch thermische Zersetzung von $MnCO_3$ im Vakuum.

$Mn(OH)_2$ Pyrochroit hexagonal C_6-Typ .

a = 3.34
c = 4.68

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Aminoff(24) und Natta (25). Beide Autoren gelangten zum gleichen Resultat.Die künstliche Darstellung gelang durch langsames Abkühlen einer heissen Manganhydroxydlösung in konzentrierter Natronlauge (Simon(26) und de Schulten (27).)

Mn_3O_4 Hausmannit tetragonal Spinelltyp.

Als Mineral findet sich Hausmannit in der Natur.Künstlich kann er durch Glühen eines jeden Manganoxyds auf 1000° erhalten werden. Das Gitter des Hausmannits ist ein tetragonal verzerrtes Spinellgitter.Nach Holgersson (29) existiert von Mn_3O_4 nur diese Modifikation.Die Struktur wurde von Aminoff bestimmt:

a = 5.75) raumzentriert a = 8.14) flächenzentriert
c = 9.42) c = 9.42)

Durch Intensitätsberechnungen und Messen der Elektronenleitfähigkeit wiesen Verwey und de Boer (30) nach,dass das Mn in Mn_3O_4 im zwei- und vierwertigen Zustand vorliegt,entsprechend der Formel $Mn \cdot Mn_2O_4$ .Das vierwertige Mn besetzt die 8-zählige Punktlage,das zweiwertige Mn die 16-zählige Punktlage des Spinellgitters.

Mn_2O_3 .

Vom dreiwertigen Manganoxyd bestehen mehrere Modifikationen,wovon bis jetzt drei Formen beschrieben wurden.

1) Mn_2O_3 cubisch .Weitere Bezeichnungen: Dubois : β -Mn_2O_3
Mason : α -Mn_2O_3

Darstellung : Glühen von MnO_2 auf ca. 600°.

Die Struktur wurde zuerst von Zachariasen interpretiert (31).Er fand ein körperzentriertes Gitter mit a = 9.40 und nannte die Form C-Typ der Sesquioxyde.

Pauling (32) zeigte dann,dass die Schlüsse von Zachariasen nicht stimmen können und leitete eine neue,wahrscheinlichere Struktur für Mn_2O_3 und die andern C-Typen der Sesquioxyde ab.Die Raumgruppe wurde zu T_h^7 bestimmt.

Nach Mason (33) bilden dreiwertige Metalle,deren Ionenradius 0.60 - 0.72 Å beträgt,Oxyde des Carborundum-Typs (Fe_2O_3).Beträgt der Ionenradius 0.73 - 1.05 Å, so bilden sich Oxyde des C-Typs. Mangan mit dem Ionenradius 0.73 Å (?) ist das kleinste Ion,das noch ein Oxyd im C-Typ zu bilden vermag.Fe^{+++} mit 0.70 bildet schon den Carborundum-Typ.

Da die beiden Ionenradien so nahe beeinander stehen,kann man nach Mason damit rechnen,dass auch ein instabiles Mn_2O_3 mit Hämatit-Struktur auftreten könnte,allerdings nur unter extrem hohen Drucken,da die Hämatit-Struktur dichter gepackt erscheint, als der C-Typ.Die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte für das a lauten :

9.35 Dubois (38)	9.41 Zachariasen (31)
9.35 Le Blanc und Wehner (8)	9.365 Pauling (32)

Bixbyit.

Das in der Natur vorkommende Mineral enthält stets Eisen,das das Mangan bis zu 50% oder etwas mehr ersetzen kann.Früher wurde das Mineral als ein Fe-Manganit $FeMnO_3$ angesehen.Zachariasen zeigte jedoch,dass der Bixbyit nicht eine definierte Verbindung ist. Die Formel wird nun entsprechend als $(Fe,Mn)_2O_3$ geschrieben.Es soll sich um eine feste Lösung handeln.

Zachariasen bestimmte die Elementarzelle zu a = 9.35 . Das Mineral besitzt dieselbe Struktur wie das oben beschriebene cubische Mn_2O_3 .

Die Struktur kann man sich aus Fluorit durch Entfernen von 1/4 Anion entstanden denken.Die 6 O-Nachbarn des Mn liegen noch nahe 6 Ecken von 8 Ecken des Würfels.Die beiden andern Ecken sind für die Atome Mn I durch eine Raumdiagonale getrennt,für die Atome Mn II durch eine Flächendiagonale.Von den 12 Kanten des Würfels bleiben nur 6 erhalten.(Die Mn sind von stark deformierten Sauerstoffoktaedern umgeben).

Braunit. $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$

Eigentlich gehört der Braunit nicht zu den reinen Oxyden. Die Frage,ob die Kieselsäure konstitutionell gebunden oder als Verunreinigung im Mineral sei,blieb bis zur röntgenographischen Untersuchung durch Aminoff unentschieden (34).Er zeigte,dass die Struktur in naher Beziehung zu Mn_2O_3 steht,sich jedoch deutlich unterscheidet,indem die Einheitszelle genau zweimal so gross ist wie bei Mn_2O_3 .Die Struktur wurde auch von Switzer (47) bestimmt. Andere Autoren (siehe Mason 33) fanden noch etwas verschiedenere Werte,so dass für die Gitterdimensionen ein Intervall angegeben werden muss.

Mason	Switzer	Aminoff	
9.40 - 9.42	9.38	9.50	= a
18.59 - 18.72	18.77	18.93	= c

2) Das künstliche Mn_2O_3 von Le Blanc und Wehner.

Durch Oxydation eines aktiven MnO bei 350-400° erhielten die Verfasser ein so feinkörniges Pulver,dass es schwierig war, eine befriedigende Pulveraufnahme zu machen.Nach den Hull'schen

Kurven konnte das Diagramm tetragonal mit den Gitterkonstanten

a = 8.85
c = 9.95

indiziert werden.Durch Tempern bei 420° konnte die tetragonale Form in die bekannte cubische Form übergeführt werden.

3) Mn_2O_3 nach Dubois. (neue Bezeichnung: γ-Mn_2O_3).

Durch Fällen einer Mangansalzlösung mit Alkali in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd wurde ein Niederschlag erhalten,der im Vakuum bei 250° von Wasser befreit wurde.Das Präparat war leicht oxydierbar.Die Substanz lieferte ein,dem Diagramm von Mn_3O_4 zum Verwechseln ähnliches Röntgenbild.
Verwey und de Boer (30) fanden,dass das Präparat eine dem Hausmannit analoge Struktur besitze,mit $2^2/3$ Leerstellen pro Einheitszelle. Messungen des spezifischen Widerstandes ergaben,dass nur dreiwertiges Mangan vorhanden ist.In Analogie zu $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$- Fe_2O_3 schlagen die Autoren die Bezeichnung γ-Mn_2O_3 vor. Die Gitterdimensionen betragen : a = 8.1 und c = 9.4 .
Um zu zeigen,wie sehr es auf das Ausgangsmaterial und genaues Innehalten der Versuchsbedingungen ankommt,erwähne ich,dass Pavlowitsch (18) dieselbe Struktur durch Erhitzen von Polianit auf 550-600° erhielt.Mason,der den Versuch wiederholte,konnte nur die gewöhnliche cubische Form von Mn_2O_3 feststellen (33).

MnOOH Manganit.

Ziemlich viele Arbeiten befassen sich mit der Struktur des bisher einzigen bekannten Hydrates des dreiwertigen Mangans. Der Manganit kommt in der Natur vor,kann aber auch künstlich aus wasserhaltigem Mn_2O_3 durch vorsichtige Entwässerung im Vakuum bei 100° erhalten werden.Nach Ferrari und Scherillo (35) liegt ein rhombisch deformierter Rutiltyp vor,wobei ein O durch ein OH ersetzt ist.Auch Garrido findet eine rhombische Struktur.

Buerger (37) kommt zum Schluss,dass der Manganit monoklin kristallisiert,mit einem Winkel $\beta = 90^{o}$ .Die von Buerger bestimmten Gitterkonstanten,die nur sehr wenig von denen der andern Autoren abweichen, lauten :

a = 8.86
b = 5.24 für das flächenzentrierte Gitter.
c = 5.70
$\beta = 90^{o}$

Im Gitter ist jedes Mn-Atom in stark verzerrt oktaedrischer Koordination von je drei O_I und drei O_{II} umgeben.Der Abstand Mn zu vier O beträgt 1.85 bzw. 1.92 , zu den beiden andern 2.30 . Das Mn liegt im Mittelpunkt von Rechtecken ,deren Ecken durch O besetzt sind und die durch gemeinsame Kanten mit benachbarten Rechtecken Bänder parallel (001) und (010) bilden.Den Zusammenhang der Schichten bilden dann die vom Mn-Atom weiter entfernt liegenden O-Atome zwischen den Schichten = OH-Gruppen.Ohne Unterscheidung von O und OH besitzt MnOOH eine rohe Markasit-Struktur.

$Mn_2O_3.x\ H_2O$.

Das Oxydhydrat oder Hydroxyd wurde von Dubois (38) als " gut kristallisiert " beschrieben.Eine detaillierte Angabe der Pulveraufnahme war jedoch nirgends zu finden.

MnO_2 .

Sehr zahlreich sind die unter dem Sammelnamen " Braunstein " genannten Mineralien,und ebenso zahlreich die verschiedenen Diagramme,die aber mit den Namen in keiner Beziehung stehen. Vaux (39) stellte fest,dass Pyrolusit und Polianit identisch sind und unterscheidet den Psilomelan.Ramsdell (40) untersuchte etwa 50 Psilomelane und kommt zum Schluss,dass es drei Kategorien gibt :1) wahre Psilomelane,2) semiamorphe Psilomelane,manchmal mehr zu 1) gehörend,manchmal wenig Uebereinstimmung zeigend, und

3) Psilomelane mit Braunit-oder Pyrolusitlinien.

Wad und Leptonematit besitzen keine definierten Gitter und gehören bald mehr der einen,bald mehr der andern Gruppe an.Die in der Natur vorkommenden,wasserhaltigen "MnO_2" zeichnen sich durch einen Gehalt an stark basischen Anteilen aus.

Das einzige Dioxyd,dessen Struktur aufgeklärt wurde,ist der

Pyrolusit. (β -MnO_2) tetragonal, Rutiltyp.

Die Gitterkonstanten lauten :

a = 4.44
c = 2.89

Von andern Autoren liegen etwas abweichende Werte vor:

a = 4.380	c = 2.856	Ferrari (41)
a = 4.41	c = 2.88	Goldschmidt (42)
a = 4.44	c = 2.88	St.John (43)

Psilomelan.

Die Struktur wird von Vaux (39) als rhombisch angegeben mit den Gitterkonstanten : a = 9.1
b = 13.7
c = 2.86

Ueber die Verschiedenheit der Röntgendiagramme der natürlichen Braunsteine,die alle ein Sauerstoffdefizit aufweisen,berichtet Schossberger (44).Einige Diagramme zeigen zum Teil dieselben Linien,wie das von Glemser künstlich hergestellte γ-MnO_2.

Künstlich hergestelltes Mangandioxyd.

γ-MnO_2 wurde von Glemser (45) dargestellt und ist identisch mit dem von Dubois auf anderem Weg gewonnenen $MnO_{1.88}$.Ebenfalls von Dubois wurde ein α-MnO_2 beschrieben.Die beiden Substanzen zeigen charakteristische Röntgendiagramme,die aber nicht indiziert wurden.

Zusammenstellung der Manganoxyde mit bekannter Struktur.

Formel	Name	Klasse	a	b	c	Autor
MnO	Manganosit	cubisch	4.435			Broch
$Mn(OH)_2$	Pyrochroit	hexag.	3.34		4.68	Aminoff
Mn_3O_4	Hausmannit	tetrag.	8.14		9.42	Aminoff
Mn_2O_3	---	cubisch	9.36			Pauling
$(Fe,Mn)_2O_3$	Bixbyit	cubisch	9.35			Zachariasen
$3Mn_2O_3,MnSiO_3$	Braunit	tetrag.	9.38		18.77	Switzer
Mn_2O_3	"künstlich"	tetrag	8.85		9.95	LeBlanc & Wehner
Mn_2O_3	---	tetrag.	8.1		9.4	Verwey & de Boer
MnOOH	Manganit	rhomb.	4.43	5.24	2.85	Garrido
"	"	monokl.	8.86	5.24	5.70	Buerger
MnO_2	Pyrolusit	tetrag.	4.44		2.89	St.John
MnO_2	Psilomelan	rhomb.	9.1	13.7	2.86	Vaux

Wiederholt wurden die zum Teil einfachen Beziehungen der Gitter der verschiedenen Substanzen zum Gegenstand kristallchemischer Betrachtungen. Als erster machte Vaux (39) auf nahe Beziehungen aufmerksam. Bernal (48) fasste die Umwandlung $Mn(OH)_2 \rightarrow MnOOH \rightarrow MnO_2$ als eine Dehydrierung auf, wobei die Sauerstoffatome fast am gleichen Ort (in dichtester Packung) bleiben, die Manganionen jedoch in verschiedene Positionen wandern, je nach ihrem Wertigkeitswechsel. Strunz (49) fand, dass natürliches MnO_2 aus MnOOH entstanden sein kann durch eine Kontraktion des rhombischen Manganitgitters um 16.5%. Niggli (50) leitet den idealisierten Manganit-Typ und den Rutil-Typ (Pyrolusit) auf formalgeometrischer Grundlage ab.

Als weitere wichtige kristallographische Daten werden noch die Ionenradien und die Abstände Mn-O zusammengestellt :

$Mn^{••}$	0.91	$Mn^{••}$ -O	2.21
$Mn^{•••}$	0.69	$Mn^{•••}$ -O	2.0
$Mn^{••••}$	0.52	$Mn^{••••}$-O	1.84

Eine weitere charakteristische Grösse,die bei der Indizierung neu aufgefundener Strukturen wertvolle Dienste leistete war der " Raumbedarf pro Sauerstoffatom ".Die Zahl wurde nach der Formel $R = \frac{J}{Z.B}$ erhalten.

J = Inhalt der Elementarzelle
Z = Molekelzahl pro Elementarzelle
B = Anzahl Sauerstoffatome im Molekül.

Die nach dieser Berechnung erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Substanz	R
MnO	22.0
$Mn(OH)_2$	22.6
Mn_3O_4	19.46
Mn_2O_3	17.36
MnOOH	17.0
MnO_2	14.14

Problemstellung.

a) Untersuchung der Autoxydation von Manganhydroxyd unter verschiedenen Bedingungen,und Feststellen der dabei auftretenden Zwischen- und Endprodukte.

b) Untersuchung der in anderer Weise erhaltenenOxydationsprodukte, und Vergleich mit denen der Autoxydation von Hydroxyd.

c) Untersuchung der strukturellen Beziehungen der verschiedenen bekannten und neuen Produkte untereinander.

d) Auf eine genaue kinetische Verfolgung soll vorerst verzichtet werden.

II. Versuchsmethodik.

a) Methoden der Fällung und der Oxydation.

Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit des Manganhydroxyds war das Arbeiten unter sauerstoffreiem Stickstoff erforderlich. Der zur Verfügung stehende Bombenstickstoff wurde bei 180° durch einen Kupferturm nach Meyer und Ronge (51) geleitet und von Sauerstoff befreit.

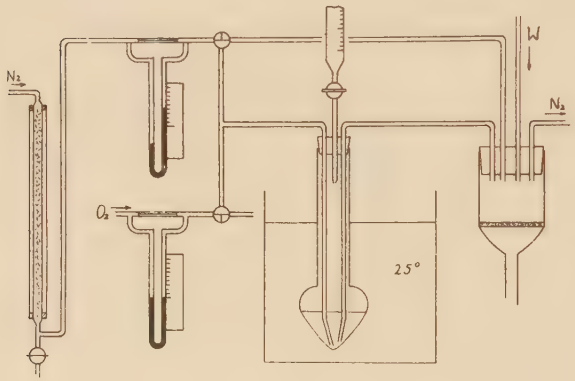
Einzelfällungen.

1) Fällungen unter Einleiten von Sauerstoff. In einem unten zu einer Birne ausgeblasenen, grossen Reagensglas wurden 20 ccm einer ca. 0.2 n Mangannitratlösung während 10 Minuten mit Sauerstoff oder Luft gesättigt. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Thermostaten auf 25°. Die Fällung erfolgte durch Zutropfenlassen einer entsprechenden Menge ca. 0.2 n kohlensäurefreier NaOH innert 4 Minuten. Die Rührung erfolgte nur durch das durchgeleitete Gas, dessen Strömungsgeschwindigkeit mit einem geeichten Strömungsmesser kontrolliert wurde. Die Oxydation wurde mit einem kräftigen Stickstoffstrom von ca. 500 ccm pro Minute während 10 Minuten abgebrochen. Das Oxydationsprodukt wurde nach der unten beschriebenen Methode 1) analysiert. Zur röntgenographischen Untersuchung wurde eine genau gleich hergestellte Fällung nach Abbruch der Oxydation isoliert.

Die maximale Schwankung der Zusammensetzung der Präparate, die unter gleichen Bedingungen hergestellt worden waren, betrug rund 5%. Bei den isolierten Präparaten musste mit einem Sauerstoffgehalt gerechnet werden, der eher etwas über dem durch Titrieren festgestellten Wert lag.

2) Oxydation von frischem Hydroxyd. In der gleichen Apparatur (Figur 1.) wurde die Mangannitratlösung vor der Fällung durch einen Stickstoffstrom während 10 Minuten von Sauerstoff befreit.

Nach der Fällung wurde 1 Minute gewartet,dann der Sauerstoff eingeschaltet.Die Suspension wurde die ganze Zeit mit einer Tourenzahl von 800/Minute gerührt.Der Abbruch der Oxydation erfolgte wie bei 1) .



Figur 1.
Apparatur für Einzelfällungen.

3) Die Oxydation von gealtertem Hydroxyd. Die 20 ccm einer ca. 0.2 n Mangannitratlösung wurden vor der Fällung durch einen Stickstoffstrom von gelöster Luft befreit.Die Fällung erfolgte mit der entsprechenden Menge 0.2 n NaOH bei 25°.Dann wurde das Reaktionsgefäss in einen Thermostaten von 80° gebracht.Dort blieb es eine Stunde unter ständigem Durchleiten von Stickstoff,wurde dann wieder in den 25° - Thermostaten zurückgebracht und nach 5 Minuten Temperaturausgleich während einer bestimmten Zeit t oxydiert.Der Abbruch der Oxydation erfolgte durch einen kräftigen Stickstoffstrom .

Reproduzierbarkeit. Es wurden 5 Versuche unter genau denselben Bedingungen durchgeführt.Die Oxydationszeit wurde so gewählt,dass die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes gerade in das Gebiet des Umbiegens der Oxydationskurve (siehe später) zu liegen kam, wo die grössten Schwankungen zu erwarten waren.Ferner wurde mit nur 0.1% NaOH-Ueberschuss gefällt,wobei sich kleine Ungenauigkeiten im Natronlaugezusatz am stärksten auswirken mussten.Die grösste Differenz betrug rund 0.1 Mol aktiven Sauerstoff.Auch an andern Stellen der Oxydationskurve traten voneinander abweichende Werte auf.Die Differenzen waren zu gross,als dass das Analysenresultat eines in der Suspension titrierten Präparates einem isolierten,zweiten Präparat zugeschrieben werden durfte,das unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden war.
Aus diesem Grund wurden hier alle Präparate isoliert und nach der Methode 4) analysiert.

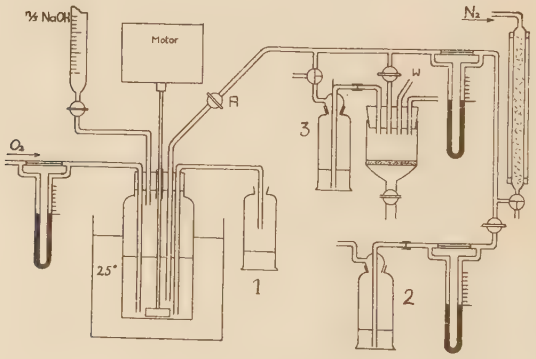
Verfolgung der Oxydation durch Probeentnahme.

4)Oxydation von frischem Manganhydroxyd. Die oben beschriebene Methodik der Einzelfällungen hatte den Nachteil,dass unkontrollierbare Unterschiede der Versuchsbedingungen einen andern Verlauf, sowohl in der Sauerstoffaufnahme,wie auch der strukturellen Veränderungen verursachen konnten.Um diese Möglichkeiten auszuschliessen,wurde ein grösserer Ansatz Manganhydroxyd gefällt und oxydiert.Der Suspension wurden laufend Proben entnommen.Damit hatte man Gewähr,einen Vorgang zu untersuchen,dessen Zwischenstufen alle aus demselben Ausgangsmaterial entstanden waren.

In einer Pulverflasche (Figur 2) wurden 150 ccm ca. 0.2 n Mangannitrat nach Austreiben der Luft durch Stickstoff mit ungefähr 0.2 n NaOH unter ständigem Rühren bei 25° gefällt.

Die Fällungszeit betrug 5 Minuten.Nach einer weiteren Minute wurde der Stickstoff abgestellt und ein Sauerstoff- oder Luftstrom eingeschaltet.Die Probeentnahme erfolgte durch Oeffnen des Hahnes A (Zusatzdruck) und Senken des Rohres 1 in die Suspension.Dadurch wurde die Suspension in die Waschflasche 1 gedrückt.Sobald sich ca. 30 ccm Suspension in der Waschflasche befanden,wurde das Rohr 1 wieder aus der Suspension gehoben,der Hahn A geschlossen und die Waschflasche sofort bei 2 zum Abbruch der Oxydation an einen kräftigen Stickstoffstrom angeschlossen (10 Min.).Zur Isolierung des Niederschlages wurde die Waschflasche bei 3 in die Stickstoffleitung eingeschaltet.Der Niederschlag wurde zuerst durch einen Stickstoffstrom vom Filter her aufgewirbelt.Dann wurde der Stickstoff in umgekehrter Richtung geschaltet,wodurch die Suspension auf das Filter hinüber gedrückt wurde.

Alle niedrigoxydierten Präparate wurden noch am gleichen Tag untersucht.Die höheroxydierten Proben konnten meist erst am folgenden Tag isoliert werden.



Figur 2.

Apparatur für Probeentnahmen.

5) Die Oxydation von gealtertem Hydroxyd. Prinzipiell war die Methode dieselbe wie Nr 4. Die Temperatur des Thermostaten war bei der Fällung 80°.Die Hydroxydsuspension blieb während einer Stunde unter ständigem Einleiten von Stickstoff auf dieser Temperatur,dann wurde das heisse Wasser abgepumpt.Das Reaktionsgefäss kühlte sich an der Luft langsam auf 25° ab.Nach 45 Minuten wurde der Thermostat mit Wasser von 25° gefüllt,und genau 2 Stunden nach beendeter Fällung begann die Oxydation.Die Probeentnahme erfolgte wie bei 4) .
Die Reproduzierbarkeit der Resultate der Methoden mit Probeentnahme geht aus den Parallelversuchsreihen 30/31 und 46/47 hervor (siehe unten).

b) Die Isolierung der oxydierten Produkte.
Das Manganhydroxyd und die nicht vollständig oxydierten Zwischenprodukte wurden,auch nach dem Auswaschen,in feuchtem Zustand an der Luft sehr rasch weiteroxydiert.Deshalb durften sie erst nach der Trocknung mit der Luft in Berührung kommen.
Beim Aufbewahren der Präparate unter Luftausschluss wurden in einigen Fällen schon nach wenigen Stunden sekundäre Umlagerungen beobachtet,die weiter unten eingehender besprochen werden sollen.
Die Isolierung der Niederschläge aus der Suspension und deren Trocknung musste daher unter Ausschluss des Luftsauerstoffs möglichst rasch erfolgen.
Die Suspension wurde mit Hilfe von Stickstoff auf ein durch einen Gummistopfen verschlossenes Glasfilter gedrückt.Das Filter und der Saugkolben mussten vorher mit Stickstoff gefüllt werden.Die während des Absaugens von der Pumpe her zum Filter diffundierende Luft wurde durch Pyrogallol von Sauerstoff befreit.Der Niederschlag wurde mit ca. 100 ccm luftfreiem Wasser gewaschen.

Das Trocknen des Niederschlages erfolgte auf dem Filter, indem das Wasser durch Alkohol und dieser durch Aceton verdrängt wurde. Alle Waschflüssigkeiten mussten vorher unter Einleiten von Stickstoff ausgekocht werden. Das Aceton wurde mit einem kräftigen Stickstoffstrom, der durch das Filter gesogen wurde, verflüchtigt. Die Präparate waren nach dieser Behandlung staubtrocken und wurden sofort in Markröhrchen abgefüllt oder analysiert. Bei einigen Versuchsreihen wurden die trockenen Präparate zur vollständigen Entfernung des Acetons einige Stunden an die Hochvakuumpumpe angeschlossen.

Der Einfluss der Alkohol-Aceton-Trocknung auf die Präparate. Nach Willstätter und Kraut (52) soll durch die Behandlung der Hydroxyde mit Aceton nur das adsorbierte Wasser entfernt werden. Kohlschütter und Beutler (53) stellten an Aluminiumhydroxyd fest, dass Aceton die Alterung beschleunigt. In der Arbeit heisst es : " Es treten beim Zusatz von Aceton Kräfte auf, die das Gel komprimieren und das Gas auspressen. Aceton ist sicher kein indifferentes Trocknungsmittel." Die Aceton-Aether-Trocknung wurde von Simon (16) an künstlich hergestellten Braunsteinen angewendet. Die Behandlung soll bezüglich des osmotisch gebundenen Wassers etwa einer thermischen Behandlung bei 70° entsprechen. Eine Reduktionswirkung wurde anscheinend nicht festgestellt, denn die Analysen ergaben immer MnO_2 , wenn auch die stets erforderliche Nachbehandlung des primär entstandenen Braunsteins nicht vorgenommen wurde. Verschiedene Beobachtungen machten eine Untersuchung des Einflusses von Alkohol-Aceton auf das oxydierte Manganhydroxyd notwendig. Die Gasentwicklung bei der Zugabe von Alkohol trat bei dem mit molekularem Sauerstoff oxydierten Manganhydroxyd nur in vereinzelten Fällen sehr schwach in Erscheinung. Sehr intensiv wurde sie

jedoch bei den aus $KMnO_4$ und Manganosalzen hergestellten,höheren Manganoxyden und bei einem Fe(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd.

Der Einfluss auf das Analysenresultat.

Versuch 145 . Eine Manganchloridlösung wurde bei 70° zu einer Kaliumpermanganatlösung gegeben.Die Fällung blieb 4 Stunden auf 70°.Nach dem Abkühlen wurde sie in drei Teile geteilt.

1.Teil (145c).Nach dem Filtrieren wurde zuerst mit heissem Wasser gründlich gewaschen,das Präparat zuerst im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet,dann im Hochvakuum 16 Stunden über P_2O_5 vollständig getrocknet.

2.Teil (145a).Nach dem Filtrieren und gründlichen Auswaschen wurde der Niederschlag auf dem Filter einmal mit Alkohol und dreimal mit Aceton übergossen.Anschliessend wurde er 16 Stunden im Wasserstrahlvakuum über P_2O_5 getrocknet.

3.Teil (145b) Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wurde das Präparat in einem Erlenmeyerkolben mit Aceton übergossen und intensiv geschüttelt.Das Aceton wurde fünfmal erneuert. Im ganzen stand das Oxyd 2 Tage unter Aceton.Getrocknet wurde zuerst mit Luft,dann 16 Stunden im Wasserstrahlvakuum über P_2O_5.

Die Analyse ergab folgende Werte für den Sauerstoffgehalt:

1.Teil , 1.912
2.Teil 1.427
3.Teil 1.325

Zur Feststellung,ob das Oxyd durch die organische Substanz reduziert wurde,oder ob das sehr aktive und oberflächenreiche Präparat noch adsorbiertes Aceton enthält,das bei der Analyse mit ausgeschiedenem Jod reagiert,wurden folgende Versuche gemacht,

Teil 2 wurde erneut während 22 Stunden im Vakuum bei 70° von noch adsorbiertem Aceton befreit.Dabei verlor das Präparat 14% an Gewicht.Die Analyse ergab einen höheren Sauerstoffgehalt :

1.427 → 1.572

Teil 3 wurde im Hochvakuum während 28 Stunden von Aceton befreit. Auch hier konnte ein scheinbarer Anstieg des Sauerstoffgehaltes festgestellt werden : 1.325 ⟶ 1.547 .
Versuche mit weniger aktivem Material, wie es bei der Oxydation von Manganhydroxyd auftritt, ergaben, dass der Unterschied der mit und der ohne Alkohol-Aceton getrockneten Präparate im Maximum 0.05 Mol beträgt.

Der Einfluss auf die Struktur.

1) aktive Oxyde. Röntgenaufnahmen der Präparate 145 zeigten, dass sich nur das 2 Tage unter Aceton aufbewahrte Oxyd ganz geringfügig verändert hatte. Die Veränderung wies zum gleichen Produkt, das sonst nur durch längeres Kochen entsteht. Das Aceton hatte einen alternden Einfluss.

2) weniger aktive Oxyde. Mehrere Kontrollaufnahmen von oxydiertem Manganhydroxyd verschiedener Oxydationsstufen, die ohne Verwendung von Alkohol-Aceton hergestellt wurden, zeigten keine Unterschiede gegenüber den normal hergestellten Präparaten.

Ergebnis : 1) Die Alkohol-Aceton-Trocknung darf bei der Verfolgung der Autoxydation von Manganhydroxyd ohne weitere Einschränkungen verwendet werden.

2) Aktive, künstliche Braunsteine adsorbieren die organische Substanz so stark, dass das auf jodometrischem Weg erhaltene Analysenresultat stark gefälscht werden kann.

3) Strukturelle Veränderungen im Sinne einer Alterung wurden nur bei längerer Berührung mit Aceton festgestellt.

c) Die röntgenographische Untersuchung.

Die Präparate wurden in Markröhrchen abgefüllt,die im Falle der Zwischenprodukte zugeschmolzen wurden.Zur Untersuchung wurde eine Eisenröhre einer Metalix-Apparatur mit zwei Kameras von 57.3 mm Durchmesser verwendet.Eine Filterung der Eisenstrahlung war nicht notwendig,da die Manganpräparate die β - Strahlung absorbierten. Die verwendete Wellenlänge betrug 1.932 Å. Die Belichtung dauerte mit der alten Röhre 2 - 3 Stunden,mit der neuen Röhre 30-60 Min.

Die Vermessung der Filme erfolgte mit einer einfachen Vorrichtung mit Noniusschieber.Die gemessenen Werte wurden nach der Beziehung $\vartheta = \frac{d - r}{2}$ korrigiert,wobei d = Linienabstand in Millimetern und r = Stäbchendicke bedeutet.

Bei der Oxydation von Hydroxyd musste mit dem Auftreten verschiedener Oxyde und Hydroxyde in Mischungen gerechnet werden. Die röntgenographische Nachweisbarkeit beträgt nach Niggli (50) ca. 5-10%.In besonders günstigen Fällen reicht sie bis 1%. Um uns ein Bild von der Genauigkeit machen zu können,nehmen wir den unwahrscheinlichen Extremfall an,dass bei der Oxydation von Hydroxyd aller aufgenommene Sauerstoff dazu verwendet wird,einzelne Hydroxydteilchen in Mn_3O_4 überzuführen,so dass immer reines Hydroxyd neben reinem Mn_3O_4 vorliegt.Wenn die Analyse einen Sauerstoffgehalt von 1.033 ergibt,müssen die Hausmannitlinien neben denen von Hydroxyd eben erkennbar sein.Andrerseits sollten die Hydroxydlinien erst bei einem Sauerstoffgehalt von 1.30 vollständig verschwinden.Diese Genauigkeit genügt um die Existenzgebiete der auftretenden Phasen festzulegen.Wesentlich ungünstiger werden die Verhältnisse,wenn die eine Phase schlecht kristallisiert ist oder wenn die Teilchengrösse sehr klein wird.In diesen Fällen muss schon bedeutend mehr Substanz vorhanden sein,damit sie auf dem Diagramm eindeutig erkennbar wird.

d) Analytische Methoden.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs und des Mangangehaltes angewandt.

1) Die direkte Bestimmung in der Suspension.

Nach Abbruch der Oxydation mit Hilfe eines Stickstoffstromes während 10 Minuten gab man unter Durchleiten eines sehr schwachen Stickstoffstromes 10 ccm einer 0.5 n KJ - Lösung in die Suspension, und machte mit 10 ccm konzentrierter HCl sauer. Nach 10 Minuten wurde alles quantitativ in einen Erlenmeyer gespült und das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat titriert. Die Manganbestimmung war in diesem Fall überflüssig, da eine genau bestimmte Menge Mangannitrat für den Versuch verwendet wurde.

2) Methode nach Le Blanc und Eberius (53).

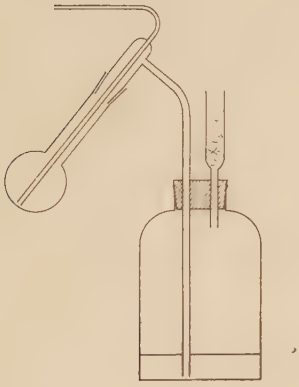
Die von den Verfassern beschriebene Versuchsanordnung musste etwas abgeändert werden, da von der gleichen Probe sowohl eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, als auch eine Manganbestimmung gemacht werden musste.

Die gewogene Menge Substanz wurde mit 5 ccm Wasser durch einen Trichter in den Schliffkolben gespült. Hierauf wurden 10 ccm HCl (1.2) zugegeben und sofort der Aufsatz wie in Figur 3 aufgesetzt. Das lange Ansatzrohr kam in ein Fünfkugelrohr, das mit einer KJ - Lösung gefüllt war (ca. 0.8 gr KJ).

Nun wurde ein schwacher CO_2 -Strom durch die Apparatur geleitet und das Kölbchen mit einem Mikrobrenner erhitzt bis die Lösung wasserklar geworden war. Da sich bei der Destillation die Flüssigkeit im Kugelrohr stark erwärmte, musste eine Kühlvorrichtung angebracht werden. Zum Schluss wurde der Inhalt des Kugelrohres in ein 400 ccm - Becherglas gespült und mit n/10 Thiosulfat titriert. Das im Kölbchen verbliebene $MnCl_2$ wurde als Pyrophosphat

bestimmt.Diese Methode lieferte immer zu tiefe Werte,da trotz der Kühlung auch ein sehr schwacher CO_2 - Strom immer etwas Jod mitreissen konnte.

3) Nach dem Versagen der Methode 2) wurde folgende kleine Apparatur gebaut,die sich sehr gut bewährte (Figur 3).



Figur 3 .

Apparatur zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

In ein Schliffkölbchen von ca. 50 ccm Inhalt wurde das Präparat gebracht und an der Wandung haftende Substanz mit wenig Wasser hinuntergespült.Nach Zugabe von 10 ccm reiner HCl (1.2) wurde das Kölbchen sofort an die vorbereitete Apparatur angeschlossen.Ein schwacher CO_2-Strom verhinderte ein Zurücksteigen der Flüssigkeit. In der Vorlage befanden sich ca. 50 ccm einer 2-prozentigen KJ-Lösung.Damit mit der Kohlensäure kein Jod verloren ging,wurde das Ableitungsrohr mit Glaswolle versehen,die mit KJ-Lösung durchtränkt war.Alles mitgerissene Jod wurde dort aufgefangen und konnte am Schluss in die Flasche zurückgespült werden.Nach beendeter

Destillation wurde der Aufsatz entfernt und das ausgeschiedene Jod in der Flasche titriert.Das im Kölbchen befindliche $MnCl_2$ wurde als Pyrophosphat bestimmt.

4) Direkte Bestimmung im Becherglas.

Diese Methode lieferte nur bei sehr feinpulvrigen,lockeren Präparaten ,die sich in HCl sehr rasch lösten,befriedigende Resultate.

Die gewogene Substanz wurde in ein Becherglas (500 ccm) gebracht und mit etwa 10 ccm Wasser angefeuchtet.Nach der Zugabe von 10 ccm KJ-Lösung und 10 ccm reiner HCl wurde unter vorsichtigem Umschwenken das Jod ausgeschieden.Nach 2 Minuten wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Thiosulfat titriert.Nach dieser Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde das Mangan mit Ammoniumphosphat gefällt,gekocht und nach dem Abkühlen filtriert.

Die Resultate waren gut,und eine Ueberführung des Mangans in ein reines Salz vor der Fällung als Ammonphosphat war nicht notwendig.

5) Die Manganbestimmung erfolgte stets über das Pyrophosphat.Die Manganlösung wurde mit 100 ccm 20%iger NH_4Cl-Lösung versetzt, mit konzentriertem Ammoniak vorsichtig ammoniakalisch gemacht, kurz aufgekocht und nach einigen Stunden kalt filtriert.Nach sechsmaligem Auswaschen mit schwach NH_3-haltigem Wasser wurde der Niederschlag 1 - 2 Stunden im elektrischen Tiegelofen geglüht.

6) Titrimetrische Bestimmungen nach der Methode Volhardt lieferten bei der Einstellung der Mangansalzlösungen stets Werte,die mit der gravimetrischen Methode übereinstimmten.

7) Der Wassergehalt wurde meistens aus der Differenz der Einwage und des Mangan-und Sauerstoffgehaltes berechnet.In einigen Fällen wurde eine direkte Bestimmung vorgenommen.Das Präparat wurde im Stickstoffstrom auf 600° erhitzt und das Wasser in einem $CaCl_2$ - Röhrchen,wie es in der organischen Halbmikroanalyse verwendet wird,aufgefangen und gewogen.

e) Herstellung der Standardoxyde.

Da weder Präparate noch Röntgenaufnahmen von Manganoxyden und -hydroxyden zur Verfügung standen, mussten die betreffenden Substanzen zu Beginn der eigentlichen Versuche hergestellt werden. Die Röntgenaufnahmen wurden mit den in der Literatur beschriebenen Diagrammen verglichen.

1) MnO : wurde nicht hergestellt.

2) $Mn(OH)_2$:Darstellung: EineFällung von Mangannitrat mit überschüssiger Natronlauge wurde einige Stunden auf 80° gehalten, dann unter Stickstoff isoliert. Weisses Pulver. Die Indizierung ergab die Gitterkonstanten : a = 4.46 und c = 3.32 .

3) Mn_3O_4 : Darstellung :Mineralischer Braunstein wurde 6½ Stunden auf dem Sauerstoffgebläse geglüht. Nachdem die etwas zusammengebackene Masse in einem Achatmörser verrieben worden war, wurde das Pulver noch einmal 6 Stunden geglüht. Die Farbe war hellbraun. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu : a = 8.14
c = 9.43

4) Mn_2O_3-α (cubisch) Kristallisiertes Mangannitrat wurde in einem Platintiegel, der sich in einem elektrischen Tiegelofen befand, sehr langsam auf 600° erhitzt (3 Stunden). Auf dieser Temperatur blieb das Produkt 4 Stunden.
Mehrere Versuche zur Darstellung aus MnO_2 misslangen. Meistens wurde dabei ein Mn_3O_4-Diagramm erhalten.
Die Gitterkonstante wurde zu a = 9.35 berechnet.

5) Braunit. Von einem Mineral, das aus der Sammlung des Instituts stammte, wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt. Die intensiven Linien lagen an derselben Stelle, wie bei α-Mn_2O_3.

6) γ-Mn_2O_3 :Nach der Vorschrift von Dubois wurde ein wasserhaltiges Sesquioxyd 2 Stunden im Vakuum auf 270° erhitzt. Das Röntgendiagramm war mit dem von Dubois angegebenen Strichdiagramm identisch.

7) MnOOH : a) Zur Verfügung stand ein Manganit aus dem mineralogischen Institut.

b) Ein durch Luftoxydation gewonnenes Endprodukt aus Manganhydroxyd der Zusammensetzung $MnO_{1.59}$ wurde im Vakuum eingeschmolzen und drei Tage auf 165° erwärmt.Das Gitter entsprach dem in der Literatur beschriebenen.

8) MnO_2.

Pyrolusit = β-MnO_2.

a) "Psilomelan" von Illmenau aus der Sammlung des chemischen Instituts erwies sich als reiner Pyrolusit.

b) Darstellung :Eine saure Mangannitratlösung wurde mit Ammoniumpersulfat im Ueberschuss versetzt und langsam zum Sieden erwärmt.

c) Mangannitrat wurde im Tiegelofen 15 Stunden auf 250-300° unter Luftzutritt erwärmt.

Alle Diagramme waren identisch.Die korrigierten Sinuswerte stimmten mit denen von Schossberger sehr gut,mit denen von Dubois sehr schlecht überein.Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab :

a = 4.40
c = 2.86

γ-MnO_2 .Nach der Vorschrift von Glemser wurde eine Lösung von Mangansulfat und Kaliumnitrat bei 100° langsam mit Kaliumpermanganat gefällt.Das Diagramm war mit dem von Glemser beschriebenen γ-MnO_2 - Diagramm identisch.

α-MnO_2 .Die Substanz,die das von Dubois beschriebene Röntgendiagramm ergab,wurde nach der Vorschrift von Vanino (46) durch Oxydation einer Manganchloridlösung mit festem Chlorat bei Siedetemperatur und in Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure erhalten.

III. Die Oxydation von Manganhydroxyd mit molekularem Sauerstoff.

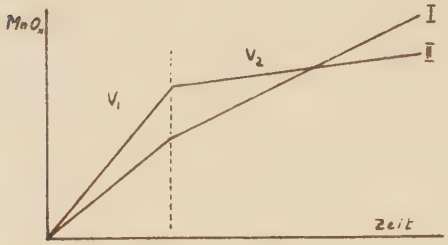
1) Ergebnisse früherer Untersuchungen.

Die erste eingehende Arbeit stammt von J.Meyer und Nerlich (2). Die Verfasser bestimmten volumetrisch die Sauerstoffaufnahme einer bestimmten Menge Manganhydroxyd,das durch Fällen mit ungefähr der fünffachen Menge NaOH,KOH,$Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt worden war.Dabei stellten sie fest, dass nie die berechnete Menge Sauerstoff aufgenommen wurde,die notwendig gewesen wäre,um alles Hydroxyd in MnO_2 überzuführen, schrieben dies aber einer gegen das Ende sehr langsam verlaufenden Reaktion zu.Trotz der experimentellen Beobachtung wurde an der Bildung von MnO_2 festgehalten.Aus den Versuchsdaten berechnet man für das Endprodukt der Oxydation einen Sauerstoffgehalt von 1.62 - 1.87 an Stelle von 2.0 .Auf diese Unstimmigkeit machte auch Lievin und Herman (4) aufmerksam.Aus dem gleichmässigen Verlauf der Oxydationskurve schlossen Meyer und Nerlich,dass keine Zwischenverbindungen auftreten.

Später wurde von Simon (6) künstlicher Pyrochroit hergestellt,den er in trockenem Zustand der Einwirkung der Luft aussetzte.Er fand, dass die Oxydation hauptsächlich die amorphen Anteile angriff. Ein sehr geringer Sauerstoffgehalt ($MnO_{1.05}$) soll eine Kontraktion des Hydroxydgitters zur Folge gehabt haben.Alle höher oxydierten Hydroxyde ($MnO_{1.33-1.48}$) zeigten das Diagramm von Mn_3O_4.

Ob es sich dabei um eine Pseudomorphose oder um eine Löslichkeit von Sauerstoff im Hausmannitgitter handelt,liess sich nicht feststellen.Eine solche Löslichkeit soll bei Antimon gefunden worden sein.Das System strebte mit zunehmendem Sauerstoffgehalt dem wasserfreien Zustand zu.

Genaue Messungen über die Oxydationsgeschwindigkeit liegen in den Arbeiten von Lievin und Hermann (4) und Hermann (5) vor. Je nach der Grösse der Alkalikonzentration stellten sie verschiedene Neigungen der Oxydationskurven fest (Figur 4).

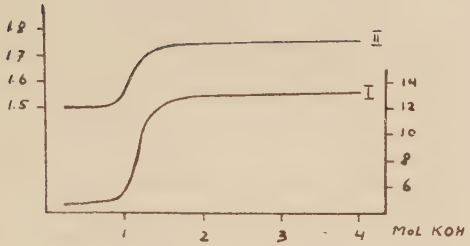


Figur 4 .
I grosse Alkalikonzentration
II kleine Alkalikonzentration

Die Kurve I entspricht der Sauerstoffaufnahme bei grosser Alkalikonzentration.Bei niedrigerem pH wird v_1 steiler und v_2 flacher. Das Endprodukt war stets $MnO_{1.5}$,wenn mit genau der notwendigen Menge Alkali oder mit Unterschuss gefällt wurde.Diese Oxydationsstufe wurde auch bei der Fällung mit einer beliebigen Menge Ammoniak erreicht.War dagegen Alkali im Ueberschuss vorhanden,so entstand ein Endprodukt mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 1.5 und 1.82 . Aus der verschieden grossen Steilheit der beiden Kurventeilstücke schlossen die Verfasser auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus.Die Arbeiten enthalten keine Angaben über Zwischenprodukte und über den Verlauf der Oxydation bei gealtertem Hydroxyd.

Dubois (7) stellte eine analoge Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes der Endprodukte vom pH fest,und fasste das Ergebnis in der in Figur 5 wiedergegebenen Kurve zusammen.

Die Autoxydation von kolloidem Manganhydroxyd,das nur mit Gelatine als Schutzkolloid erhalten werden konnte,wurde von Meyer und Gulbins untersucht.Die Oxydation mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd führte nur bis zum dreiwertigen Mangan. (3).



Kurve I : pH

Kurve II : O-Gehalt pro Mn.

Figur 5 .

pH - Abhängigkeit der Endprodukte der Oxydation von Manganhydroxyd nach Dubois.

2. Fällung des Hydroxyds unter Einleiten von Sauertoff oder Luft.

a) Oxydationszeit konstant, Strömungsgeschwindigkeit variabel.

(Versuchsreihe 15)

Fällung und Oxydation nach Methode 1) (Seite 13).

Analyse nach Methode 1) (Seite22).

Oxydationszeit : 15 Minuten (nach beendeter Fällung)

Verwendet wurden : 20 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n .
22 ccm NaOH 0.216 n .

NaOH - Ueberschuss :24% .

Nr	ccm/Min.	ccm total	MnO_x	Diagramm
1	11	165	1.14	γ-Mn_2O_3
2	60	900	1.43	γ-Mn_2O_3
3	66	990	1.44	Uebergang
4	114	1710	1.58	α-MnOOH unvollkommen
5	172	2540	1.666	α-MnOOH
6	220	3300	1.68	α-MnOOH
7	300	4500	1.70	α-MnOOH + $Mn_5O_9.xH_2O$
8	110	(15 Std.)	1.735	α-MnOOH + $Mn_5O_9.xH_2O$

Die Oxydationskurve (Figur 6) zeigt,dass die Sauerstoffaufnahme bis zu einem Sauerstoffgehalt 1.66 sehr rasch anstieg.Nach dem Umbiegen der Kurve hatte eine weitere Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit nur noch eine geringe Zunahme des Oxydationsgrades zur Folge.Eine längere Einwirkung von Sauerstoff führte zu einem Endprodukt,dessen Sauerstoffgehalt nur wenig über dem nur 15 Minuten mit der höchsten Strömungsgeschwindigkeit oxydierten Hydroxyd lag.

Im steilen Kurventeil betrug die vom Hydroxyd aufgenommene Menge Sauerstoff im Maximum 3.85% der durchgeleiteten Menge.

Eigenartigerweise wird die Oxydationskurve zu einer Geraden,wenn man $\frac{1}{ccm}$ gegen log x aufträgt.Dabei bedeutet ccm = Kubikcentimeter Sauerstoff pro Minute und x = aktiver Sauerstoff pro Mol Mangan. Trotz dieser einfachen Beziehung $\frac{\log x}{ccm}$ = konstant ,kann man daraus keine weiteren Schlüsse ziehen,da die Vorgänge der Oxydation von Festkörpern in Suspension nicht einfacher Natur sind.Im Wesentlichen scheinen Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

Röntgenographische Untersuchung. Ein schematisches Bild der strukturellen Veränderungen gibt das Strichdiagramm Figur 7 .

Schon das erste Präparat mit einem Sauerstoffgehalt von 1.14 zeigte ein Diagramm,das dem von Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 sehr nahe stand. Die Diagramme dieser beiden Oxyde sind nach Dubois fast identisch. Hier waren die Linien etwas verbreitert,und die Intensität der Interferenzen höherer Ordnung war gering.Gegenüber Mn_3O_4 konnte eine Ausweitung des Gitters beobachtet werden.Das Gitter war beständig bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.43 .Eine Dehnung des Gitters wurde jedoch nur bei den Präparaten mit einem Sauerstoffgehalt unter 1.3 beobachtet.

Die Präparate mit mehr als dreiwertigem Mangan zeigten ein vollständig anderes Diagramm.Die Linien waren stets ziemlich unscharf und verbreitert.Später konnte diese Struktur gut kristallisiert erhalten werden (siehe Oxydationen mit Wasserstoffperoxyd).Sie wurde aus Gründen,die in dem betreffenden Kapitel näher erörtert werden,als α-MnOOH bezeichnet.

Die zwei letzten Diagramme der Präparate mit Sauerstoffgehalten über 1.7 wiesen neben den Linien von α-MnOOH noch Interferenzen eines Oxydes auf,das $Mn_5O_9.xH_2O$ genannt wurde.Auch dieses Präparat wurde später rein und gut kristallisiert erhalten.

b) Strömungsgeschwindigkeit konstant,Oxydationszeit variabel.

(Versuchsreihe 16).

Fällung und Oxydation nach Methode 1) (Seite 13).

Analyse nach Methode 1) (Seite 22).

Oxydationsmittel : Luft .

Strömungsgeschwindigkeit konstant : 150 ccm/Minute

Für jedes Präparat wurde verwendet : 20 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n
22 ccm NaOH 0.216 n

NaOH- Ueberschuss : 24 % .

Nr	Oxyd.Zeit	MnO_x	Diagramm	Bemerkungen
1	0'	1.05	$Mn(OH)_2$ + γ-Mn_2O_3	
2	5'	1.08	γ-Mn_2O_3	Gitter wenig aufgeweitet
3	10'	1.11	γ-Mn_2O_3 + $Mn(OH)_2$	-
4	20'	1.29	γ-Mn_2O_3	Gitter nicht aufgeweitet
5	30'	1.36	γ-Mn_2O_3	Gitter aufgeweitet
6	60'	1.46	α-MnOOH	wenig fehlgeordnet
7	2 h	1.57	α-MnOOH	stärker fehlgeordnet
8	4 h 35'	1.59	α-MnOOH	stärker fehlgeordnet

Die Sauerstoffaufnahme erfolgte,dem kleineren Sauerstoffdruck entsprechend,langsamer.Von der im Gesamten durchgeleiteten Menge Sauerstoff wurden im Maximum 2.85 % durch das Hydroxyd aufgenommen. Nach einem fast geradlinigen Verlauf der Oxydationskurve trat bei einem Sauerstoffgehalt von 1.3 - 1.4 eine Verlangsamung der Oxydationsgeschwindigkeit ein.Die Oxydation kam schon bei $MnO_{1.59}$ zum Stillstand.

Die röntgenographische Untersuchung ergab,dass schon das Präparat $MnO_{1.05}$ die Linien von γ-Mn_2O_3 neben $Mn(OH)_2$ aufwies.Der weitere Verlauf der strukturellen Veränderungen war derselbe wie bei Versuchsreihe 15 und führte zu α-MnOOH ,dessen Gitter mit zunehmendem Sauerstoffgehalt immer stärker fehlgeordnet erschien.

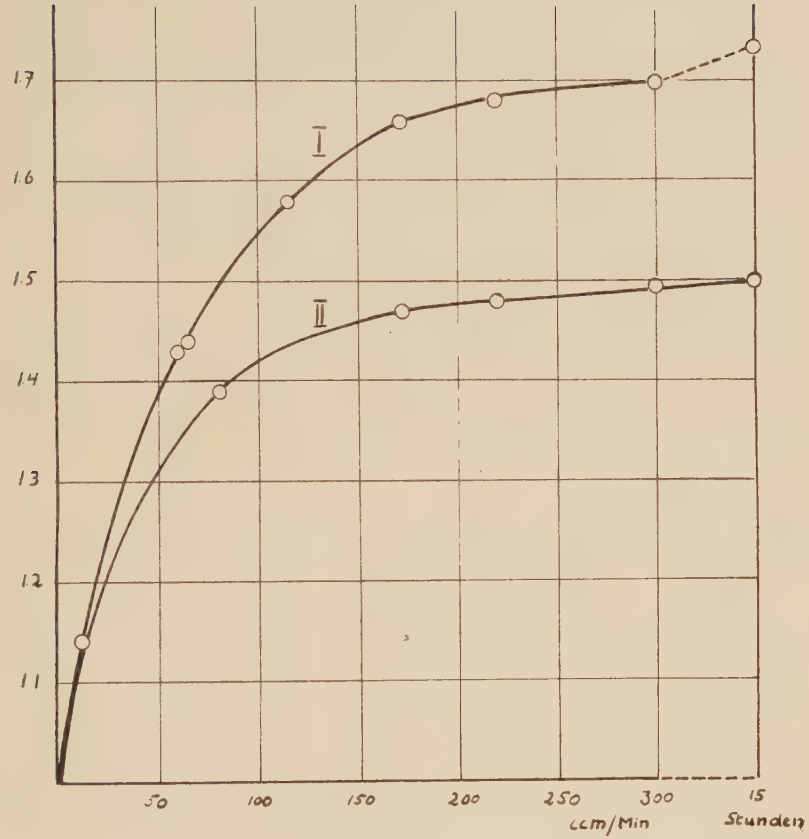
c) Einfluss der Menge NaOH auf das Endprodukt.(Versuchsreihe 15K). Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Versuchsreihe 15. Der einzige Unterschied bestand darin,dass zur Fällung nur 97 % der theoretisch notwendigen Menge NaOH verwendet wurden:

20 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n
22 ccm NaOH 0.1695 n

Das Ergebnis wurde in der Kurve der Figur 6 festgehalten.Nach einem sehr steilen Anstieg erfolgte das Umbiegen der Kurve schon bei einem Sauerstoffgehalt von 1.4 , und die weitere Oxydation verlief asymptotisch gegen $MnO_{1.5}$ .Das Röntgendiagramm des Endproduktes zeigte die Linien von α-MnOOH.

Ueber die Ergebnisse weiterer Versuche orientiert die folgende Tabelle.

Oxyd.Zeit	ccm/Min.	O_2pro Mn	NaOH in %	MnO_x	Diagramm
2 h 50'	200	340	80	1.50	α-MnOOH
15'	150	100	97	1.495	α-MnOOH
15 h	110	5000	124	1.735	α-MnOOH + Mn_5O_9
15'	200	150	200	1.730	α-MnOOH + Mn_5O_9
18 h	100	5000	500	1.775	$Mn_5O_9 . xH_2O$



Figur 6 .

I Fällung mit 124 % NaOH II Fällung mit 97 % NaOH .

Aus der Tabelle geht hervor,dass der Sauerstoffgehalt des Endproduktes der Oxydation mit zunehmendem Alkaligehalt der Suspension ansteigt.Die dreiwertige Stufe des Mangans wird nicht überschritten, wenn kein Alkaliüberschuss vorliegt.Die Diagramme der Endprodukte unterscheiden sich entsprechend ihrem Sauerstoffgehalt.

d) Zusammenfassung über die erhaltenen Produkte.

1. γ-Mn_2O_3 oder Mn_3O_4. Da sich,wie schon erwähnt,die Diagramme der beiden Oxyde nicht unterscheiden,musste auf Grund anderer Eigenschaften eine Entscheidung getroffen werden,um welche der beiden Substanzen es sich hier handelt.

Oxydierbarkeit. Spätere Versuche zeigten eindeutig,dass Mn_3O_4 , auch wenn es auf nassem Weg hergestellt wurde,in keiner Weise weiter oxydiert werden konnte. γ-Mn_2O_3 soll nach Dubois bei etwas erhöhter Temperatur leicht oxydabel sein.

Die Farbe von Mn_3O_4 ist stets hellbraun,rotbraun oder geht sogar gegen gelb.Dies trifft auch bei den auf nassem Weg hergestellten Produkten zu.Die Farbänderung der Suspension während der Oxydation erfolgte stets über Hellbraun zu Dunkelbraun.

Der Wassergehalt des auf nassem Weg erhaltenen Mn_3O_4 lag bei 0.1 Mol,im Gegensatz zu den Zwischenprodukten der Oxydation,deren Wassergehalt stets höher war (0.4 - 0.7 Mol).

Der Unterschied der Röntgendiagramme von Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 bestand,wie aus den Strichdiagrammen in der Arbeit von Dubois entnommen werden konnte,in einem intensiveren Auftreten der innersten Interferenz (111) bei γ-Mn_2O_3.

Diese Kriterien führten dazu,die bei niedrigem Sauerstoffgehalt gefundenen Zwischenprodukte der Oxydation von Hydroxyd,das unter Einleiten von Sauerstoff gefällt wurde,als γ-Mn_2O_3 zu bezeichnen.Es scheint sich bei den beiden Oxyden um isotype, jedoch nicht isomorphe Formen zu handeln.

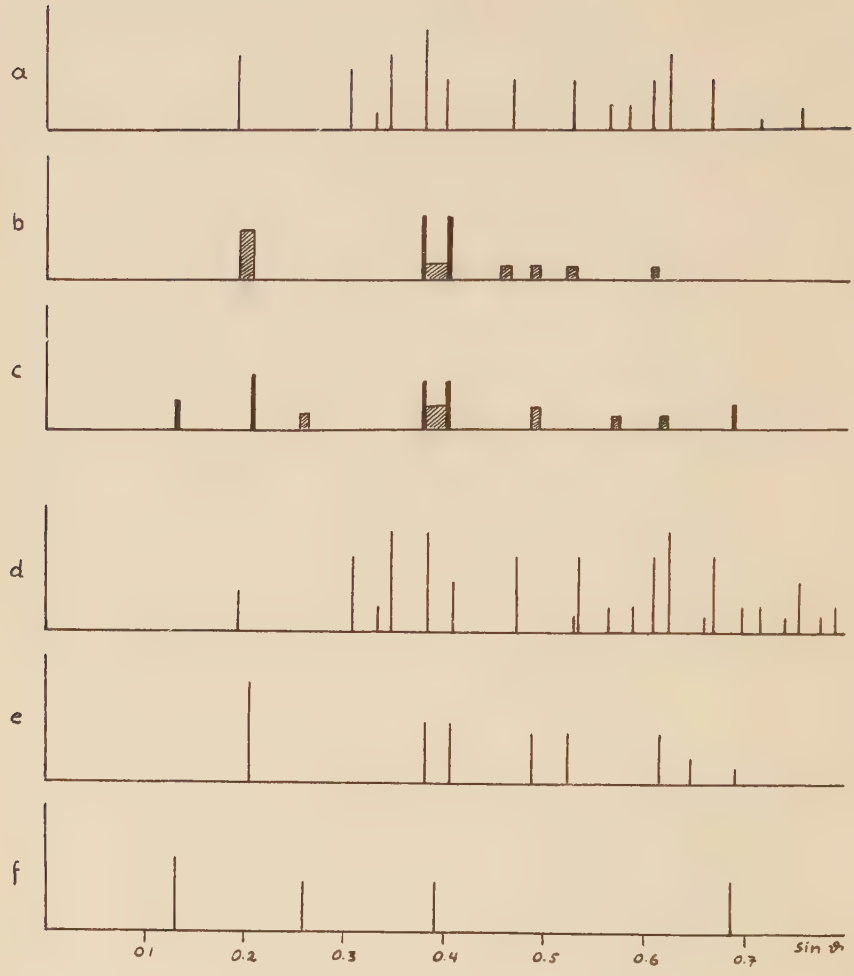
Die verschiedenen Ausbildungsformen des Gitters,die sich in Gitterdehnungen,Umkehr bestimmter Intensitäten und im Auftreten neuer Linien äussern,werden eine Folge des verschieden hohen Gehaltes an aktivem Sauerstoff sein.Eine Zusammenstellung verschiedener Diagramme dieses Typs und die Berechnung der Gitterausweitung findet sich im strukturellen Teil am Schluss der Arbeit.

2. α-MnOOH. In der Gegend von $MnO_{1.5}$ entstand bei der Oxydation aus dem γ-Mn_2O_3 eine neue Struktur. Relativ gut kristallisiert war nur ein Präparat, dessen Sauerstoffgehalt nahezu 1.5 betrug. Die Diagramme der Oxyde mit einem höheren Sauerstoffgehalt wiesen auf eine zunehmende Fehlordnung des Gitters hin. Die Linien wurden unscharf und verbreitert, die Untergrundschwärzung nahm zu.
Auf anderem Weg konnte diese Substanz gut kristallisiert erhalten werden. Die Analyse ergab die Formel MnOOH. Zur Unterscheidung vom bekannten MnOOH oder Manganit, den wir γ-MnOOH nennen, wurde das hier erhaltene Produkt als α-MnOOH bezeichnet. Das Diagramm hat mit dem von γ-MnOOH nichts gemein.

Wegleitend für die Bezeichnungsweise war, dass aus dem γ-MnOOH durch vorsichtige Entwässerung im Vakuum γ-Mn_2O_3 erhalten werden kann (Dubois, 7).

3. $Mn_5O_9.xH_2O$. Das Diagramm der höchsten erreichbaren Oxydationsstufe zeigte die Linien eines auf anderem Wege gut kristallisiert erhaltenen Oxydhydrates. Aus den Analysenresultaten verschiedener Präparate mit dieser Struktur ergab sich die Formel $Mn_5O_9.xH_2O$. Die Idealformel ist wohl $3\ MnO_2.Mn_2O_3.1\ H_2O$. Dieser Typ enthält stets wechselnde Mengen Alkali.
Die Versuche über den Einfluss der Alkalikonzentration auf das Endprodukt zeigten, dass die Bildung von $Mn_5O_9.xH_2O$ durch steigenden Alkaliüberschuss gefördert wird.

Die Strichdiagramme der Figur 7 zeigen die wichtigsten Stufen der strukturellen Veränderungen im Verlauf der Oxydation. Als Vergleich wurden auch die Diagramme der drei Haupttypen in gut kristallisiertem Zustand wiedergegeben.



Figur 7 .

a γ-Mn_2O_3 (Präparat 15.1) $MnO_{1.14}$
b α-MnOOH (Präparat 15.4) $MnO_{1.58}$
c α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$ (Präparat 15.8) $MnO_{1.735}$
d Mn_3O_4
e α-MnOOH mit Sauerstoffüberschuss.
f Mn_5O_9 xH_2O

3. Oxydation von gefälltem Hydroxyd.

a) Das frischgefällte Hydroxyd und seine Alterung.

Manganhydroxyd gehört zu den sehr rasch alternden Hydroxyden. Um festzustellen,ob frischgefälltes Hydroxyd gegenüber gealtertem Hydroxyd einen Unterschied im kristallinen Aufbau zeigt,wurden folgende Präparate hergestellt und röntgenographisch untersucht :

1. Fällung mit 25% ,50% und 124% NaOH.Die Fällungszeit betrug eine Minute.Sofort nach beendeter Fällung wurde das Präparat isoliert und mit Alkohol-Aceton getrocknet.Bei möglichst raschem Arbeiten konnte 45 Minuten nach der Fällung mit der röntgenographischen Aufnahme begonnen werden.
2. Eine Fällung mit 143% NaOH wurde zwei Stunden bei 80° gealtert, dann isoliert.
3. Eine Fällung mit 102% NaOH bei 95° wurde in ein Bombenrohr eingeschmolzen und vier Tage auf 60° erwärmt.

Alle Diagramme zeigten nur die Linien von Hydroxyd.Basisches Salz oder Teilchengrössenunterschiede,sowie Anzeichen,die auf Fehlbau-Strukturen schliessen lassen,konnten nicht festgestellt werden. Diese Feststellung schliesst allerdings nicht aus,dass kurz nach der Fällung doch Unterschiede kristallographischer Art vorliegen können.Das frischgefällte Hydroxyd kann noch während des Auswaschens und der Trocknung mit Alkohol-Aceton einem Alterungsvorgang unterworfen sein.

b) Die Oxydation von frischgefälltem Hydroxyd.

1. Rasche Oxydation. (Versuchsreihe 25).

Fällung und Oxydation nach Methode 2) (Seite 13) .
Analyse nach Methode 4) im Becherglas (Seite 24) .
Oxydationsmittel : Sauerstoff .
Strömungsgeschwindigkeit konstant : 210 ccm/Minute .
Pro Fällung wurden verwendet : 20 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n .
22 ccm NaOH 0.216 n .
NaOH - Ueberschuss : 24%.

Nr	Oxyd.Zeit	MnO_x	Diagramm	T
2	½'	1.06	$Mn(OH)_2 + Mn_3O_4$	3 h
4	2'	1.10	Mn_3O_4	16 h
5	3'	1.15	$Mn(OH)_2 + Mn_3O_4$	2-3 h
6	5'	1.195	$Mn(OH)_2 + Mn_3O_4$	?
6a	8'	1.243	Mn_4O_5	?
7	10'	1.254	Mn_4O_5	48 h
8	15'	1.265	Mn_4O_5	16 h
9	30'	1.321	$Mn_4O_5 + Mn_3O_4$!	9 Tage
10	120'	1.374	β -MnOOH	19 h
12	20 h	1.462	β -MnOOH	8 Tage

T = Zeit zwischen Isolierung und Beginn der Röntgenaufnahme.

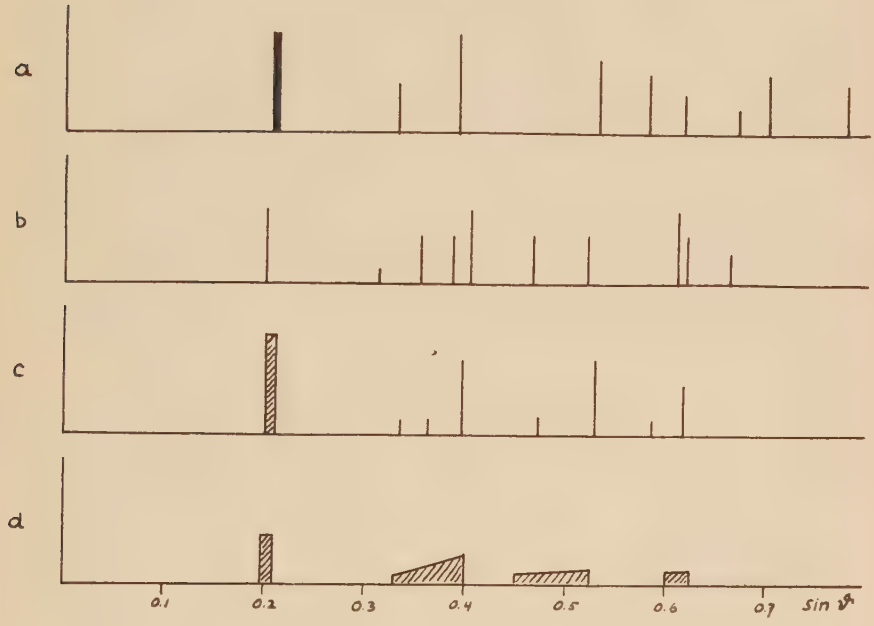
Die Sauerstoffaufnahme erfolgte regelmässig bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.25. Dort trat eine Knickstelle in der Oxydationskurve auf.Die weitere Oxydation verlief wieder gleichmässig bis zum Endprodukt.Die dreiwertige Stufe wurde nicht ganz erreicht.

Die Knickstelle der Oxydationskurve ist nicht sehr ausgeprägt und kann innerhalb der Fehlergrenze liegen,die durch die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Fällungen bedingt ist.Da jedoch in diesem Gebiet auch die röntgenographische Untersuchung ein neues Diagramm ergab,muss wohl dem in Figur 9 gezeichneten Kurvenverlauf eine gewisse Realität zugemessen werden.

Die röntgenographische Untersuchung ergab :

1. Bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.2 konnte auf den Diagrammen eine Mischung von $Mn(OH)_2$ und Mn_3O_4 festgestellt werden. In einem Fall war nur reines Mn_3O_4 vorhanden.
2. Von $MnO_{1.24}$ bis $MnO_{1.3}$ trat ein neues Diagramm auf.Es wurde nach dem Analysenresultat einer Verbindung Mn_4O_5 zugeordnet, die wahrscheinlich noch Wasser enthält.

3. Die beiden letzten Präparate $MnO_{1.37}$ und $MnO_{1.46}$ lieferten ein von Mn_4O_5 nur wenig, aber doch charakteristisch abweichendes Diagramm. Diese Substanz stellt ganz allgemein das Endprodukt der Oxydation von gefälltem Hydroxyd dar. Sie wurde nach verschiedenen Analysenresultaten und zum Unterschied der andern MnOOH als β-MnOOH bezeichnet.



Figur 8 .

Die Zwischen- und Endprodukte der raschen Oxydation von frischem Hydroxyd.

a $Mn(OH)_2$
b Mn_4O_5
c β-MnOOH
d Endprodukt, stark fehlgeordnet.

2.Langsame Oxydation von frischem Hydroxyd.(Versuchsreihe 30&31).

Fällung und Oxydation nach Methode 4)mit Probeentnahme (Seite15).

Analyse der isolierten Präparate nach Methode 4) (Seite 24).

Oxydationsmittel : Luft .

Strömungsgeschwindigkeit konstant : 200 ccm/Minute.

Zur Fällung wurden verwendet : 150 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n
185 ccm NaOH 0.216 n

NaOH - Ueberschuss : 39 % .

Nr	Oxyd.Zeit	MnO_x	Farbe	Diagramm	T
1	3'	1.05	hellbraun	Mn_3O_4 + $Mn(OH)_2$	3 h
3	15'	1.196	hellbraun	Mn_3O_4 + $Mn(OH)_2$	1 h
4	30'	1.318	rötlich	Mn_3O_4 rein	21 h
5	45'	1.238*	rötlich	Uebergang	21 h
6	60'	1.39	dunkelbraun	β -MnOOH	25 h
7	120'	1.49	tiefer braun	β -MnOOH	25 h
8	5 h 15'	1.48*	tiefer braun	β -MnOOH	18 h
9	31 h 45'	1.475*	schwarzbraun	β -MnOOH	2-3 Tage

T = Zeit zwischen Isolierung und Beginn der Röntgenaufnahme.

Der scheinbare Rückgang des Sauerstoffgehaltes der Präparate, die mit einem * bezeichnet sind,führte dazu,die Versuchsreihe zu wiederholen und in diesem kritischen Gebiet,bei einem Sauerstoffgehalt von ungefähr 1.3 , mehrere Proben zu entnehmen.

Versuchsreihe 31.

Nr	Oxydat.Zeit	MnO_x	H_2O	Farbe	Diagramm	T
1	0'	1.025	-	bräunlich-weiss	$Mn(OH)_2$	1 h 15'
2	3'	1.061	-	dunkler als 1)	Mn_3O_4	4 h 40'
3	15'	1.202	0.37	rötlich-braun	Mn_3O_4	4 h 30'
4	25'	1.270	0.37	beige-dunkel		23 h
5	30'	1.309	0.8	braun-beige	Uebergänge	53 h
6	35'	1.294*	0.6	beige-hell	und	48 h
7	40'	1.312*	0.6	beige-mittel	Mischungen	48 h
8	45'	1.317*	0.5	beige-mittel		52 h
9	60'	1.378	0.6	beige-dunkel	β -MnOOH	

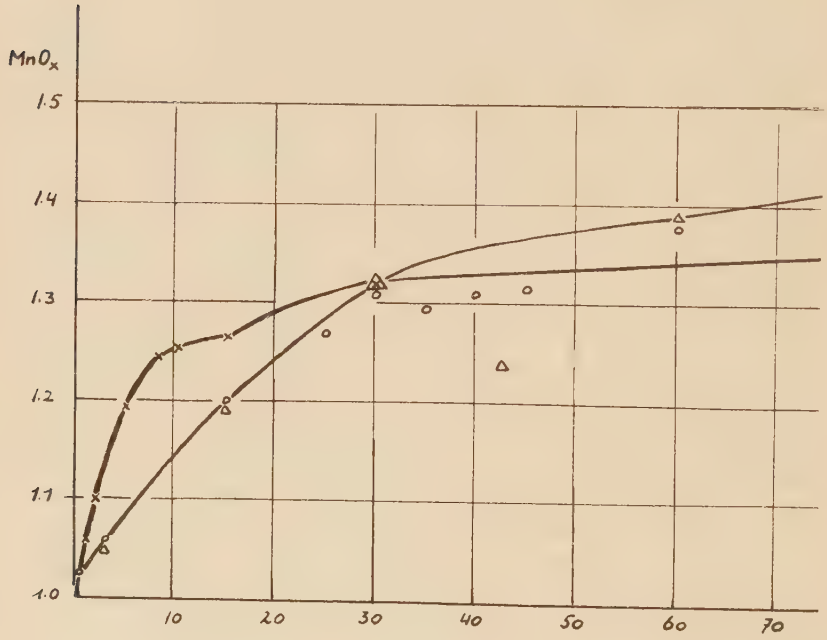
Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei der vorangehenden Versuchsreihe 30.

Erklärung des scheinbaren Rückganges des Sauerstoffgehaltes bei $MnO_{1.3}$. In der Figur 9 sind die Analysenresultate der beiden Versuchsreihen eingezeichnet.Aus der Kurve kann entnommen werden,dass bei $MnO_{1.3}$ eine Verlangsamung der Oxydation eintritt. Bei allen Versuchsreihen konnte festgestellt werden,dass eine Aenderung der Oxydationsgeschwindigkeit die Folge einer kristallchemischen Umwandlung ist.Diese Feststellung trifft auch hier zu. Bei beiden Versuchsreihen fand in diesem Gebiet der Uebergang zu β -MnOOH statt.Nach Hedvall (55) besitzen Stoffe während allotroper Umwandlungen erhöhte Reaktionsfähigkeit.Hier war also auch eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit gegenüber Alkohol und Aceton zu erwarten.Wie im Abschnitt über die analytischen Methoden ausgeführt wurde,hat ein Acetongehalt der Präparate eine scheinbare Erniedrigung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff zur Folge. Da es nicht möglich ist,dass im Verlauf einer Oxydation plötzlich vorübergehend eine Reduktion einsetzt,wurde die Erscheinung einem erhöhten Alkohol- oder Acetongehalt zugeschrieben.

Die Oxydationskurve zeigte bei der langsamen Oxydation bei $MnO_{1.25}$ keine Knickstelle.Die Sauerstoffaufnahme erfolgte gleichmässig bis zu einem Sauerstoffgehalt von ungefähr 1.3 .Nach dem Umbiegen stieg die Kurve im Vergleich zu der Kurve bei rascher Oxydation steiler an,so dass sich die beiden Kurven ungefähr bei $MnO_{1.3}$ schnitten.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist in den Tabellen angegeben.Das vor Beginn der eigentlichen Oxydation isolierte Präparat war schon ein wenig oxydiert.Der Sauerstoff stammte wahrscheinlich aus der in den Waschflüssigkeiten gelösten Luft. Das Diagramm entsprach jedoch dem des reinen Hydroxyds.Die folgenden Präparate lieferten bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.3

Diagramme mit den Linien von Mn_3O_4 , zum Teil noch mit Hydroxyd gemischt.Die Diagramme der Präparate über $MnO_{1.3}$ zeigten bei der Versuchsreihe 30 nur noch die Linien von β -MnOOH.Bei der Versuchsreihe 31 wurden Mischungen von $Mn(OH)_2$, β-MnOOH und eventuell Mn_3O_4 festgestellt.Die stark verbreiterten,unscharfen Linien machten jedoch eine sichere Zuordnung unmöglich.Erst das letzte Präparat war sicher β-MnOOH.



Figur 9 .

x rasche Oxydation von frischem Hydroxyd (Versuchsreihe 25)

Δ langsame Oxydation von frischem Hydroxyd (Versuchsreihe 30)

o langsame Oxydation von frischem Hydroxyd (Versuchsreihe 31)

3. Einfluss der Fällungsgeschwindigkeit auf die Oxydation.

20 ccm Mangannitrat wurden mit 139% NaOH gefällt.

Versuch A :Die Fällungszeit betrug 1 Minute.Nach 6 Minuten wurde das Hydroxyd mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit während 15 Minuten oxydiert.

Versuch B : Die Fällungszeit betrug 7 Minuten.Sofort nach beendeter Fällung wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei A oxydiert.

Die Analyse ergab : A = $MnO_{1.365}$

B = $MnO_{1.218}$

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist bei raschgefälltem Hydroxyd grösser als bei langsam gefälltem,auch wenn die bei der langsamen Fällung eintretende Alterung berücksichtigt wird.Das Ergebnis kann so gedeutet werden,dass in der gleichen Zeit bei langsamer Fällung besser geordnetes Material entsteht,als durch Alterung aus schlechtgeordnetem Material.

Der Einfluss der Fällungsgeschwindigkeit auf das Endprodukt.

Ungefähr 0.2 n Mangannitrat wurde innert 1 Minute unter starkem Rühren mit 200% NaOH gefällt.Eine halbe Minute nach der Fällung begann die Oxydation mit Sauerstoff.Die Isolierung erfolgte nach 14 Stunden. Die Analyse ergab $MnO_{1.562}$, und das Röntgendiagramm zeigte die Linien von β-MnOOH.

Dies war das einzige Präparat mit mehr als dreiwertigem Mangan, das das Diagramm von β-MnOOH aufwies. (Versuch 158).

4) Die Umlagerung bei Luftausschluss.

Sowohl bei der raschen,wie bei der langsamen Oxydation von frischem Hydroxyd wurden Diagramme erhalten,die vollständig aus der Reihe fallen.Bei Versuchsreihe 25 wurde bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.2 ein Gemisch von $Mn(OH)_2$ + Mn_3O_4 festgestellt.Zwischenhinein

zeigte jedoch ein Diagramm nur die Linien von Mn_3O_4 und keine Spur von $Mn(OH)_2$. Bei einem höheren Sauerstoffgehalt wurde noch einmal Mn_3O_4 neben Mn_4O_5 erhalten (Präparat 25.9). Bei den Versuchsreihen 30 und 31 stimmten die Diagramme der entsprechenden Präparate in der Gegend von $MnO_{1.3}$ in keiner Weise überein, obschon die Oxydationskurven annähernd parallel verliefen und das Endprodukt bei beiden Reihen dasselbe war.

Es wurde vermutet, dass diese Unstimmigkeiten eine Folge sekundärer Umlagerungen der isolierten Präparate sein könnten. Diese Auffassung gewinnt sofort eine gewisse Wahrscheinlichkeit, wenn man die in allen Tabellen aufgeführte Zeit T zwischen Isolierung und Beginn der Röntgenaufnahme berücksichtigt :
Alle längere Zeit aufbewahrten Präparate fallen gegenüber den nach kürzerer Zeit untersuchten aus der Reihe.
Die Vermutung wurde durch folgende Versuche experimentell gestützt :
a) Die Präparate 3,4,5 und 6 der Versuchsreihe 31 wurden nach 7, bzw. 9 Tagen noch einmal röntgenographisch untersucht. Zur Untersuchung gelangten noch einmal genau die gleichen Proben, die sofort nach der Isolierung und Trocknung in Markröhrchen eingeschmolzen worden waren. Damit hatte man Gewissheit, dass eine Oxydation ausgeschlossen war, und dass genau dasselbe Material zur Aufnahme verwendet wurde.

Ergebnis : Nr.3 : Unverändertes Mn_3O_4 .
Nr.4,5 und 6 : Die undefinierbaren Gemische waren verschwunden und an ihrer Stelle konnten nur die Linien von Mn_3O_4 festgestellt werden.

b) Ein Endprodukt mit dem Diagramm von stark fehlgeordnetem β-MnOOH wurde in einem zugeschmolzenen, evakuierten Glasröhrchen aufbewahrt. Eine Röntgenaufnahme nach 4 Monaten zeigte keine Aenderung.

c) Zu diesem Versuch wurde ein durch Oxydation von gealtertem

Hydroxyd gewonnenes Präparat der Zusammensetzung $MnO_{1.35}$ verwendet.Das Diagramm zeigte die Interferenzen von Hydroxyd + 1. und 2. Zwischenlinie (siehe folgendes Kapitel über die Oxydation von gealtertem Hydroxyd).Das Präparat wurde in zwei zugeschmolzenen, evakuierten Glasröhrchen aufbewahrt.Das erste Röhrchen wurde nach 6 Tagen geöffnet und das Präparat röntgenographisch untersucht. Gegenüber dem sofort nach der Herstellung untersuchten Präparat zeigten sich keine Veränderungen im Diagramm.Das zweite Röhrchen wurde 4 Monate später geöffnet und untersucht.Das Diagramm zeigte nur noch die Linien von Mn_3O_4 mit einer intensiven innersten Linie.

Folgerungen aus den Umlagerungsversuchen und den Unstimmigkeiten bei den Versuchsreihen.

1. Die Endprodukte der Oxydation von gefälltem Hydroxyd mit der Struktur von β-MnOOH sind mindestens 4 Monate stabil.
2. Die Zwischenprodukte der Oxydation von gefälltem Hydroxyd mit den Strukturen Mn_4O_5 und Uebergängen $Mn(OH)_2 \rightarrow \beta$-MnOOH sind unter Luftausschluss instabil.
3. Zwischenprodukte mit einem Sauerstoffgehalt 1.2 und weniger können sich sehr rasch zu Mn_3O_4 umlagern.Liegt der Sauerstoffgehalt über 1.2 ,so erfordert die Umlagerung mehr Zeit.

c) Die Oxydation von gealtertem Hydroxyd.

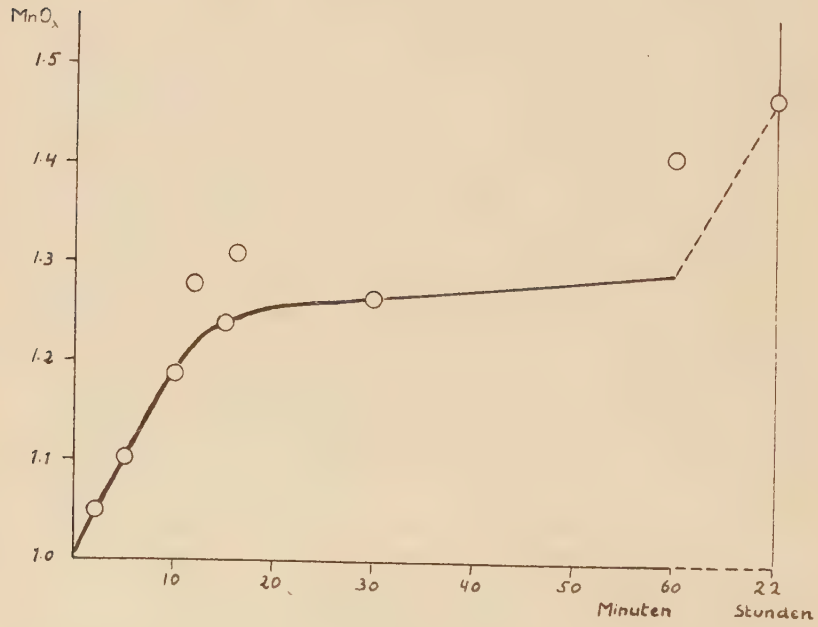
1. Der Einfluss der Alkalikonzentration (Versuche 18).

Um den Einfluss der NaOH-Konzentration auf die Sauerstoffaufnahme festzustellen,wurden zwei Kurven aufgenommen,die eine mit 121%, die andere mit 100.5% NaOH. Die Fällungszeit betrug 1 Minute.

Die Fällung,Alterung und Oxydation erfolgte nach der Methode 3) (Seite 14).Als Oxydationsmittel wurde Sauerstoff mit einer

Strömungsgeschwindigkeit von 200 ccm /Minute verwendet.Die während der Zeit t oxydierten Präparate wurden nach der Methode 1) (Seite 22) in der Suspension titriert.

Das Ergebnis ist in Figur 10 dargestellt.Das mit 100.5% Alkali gefällte Hydroxyd nahm in der gleichen Zeit mehr Sauerstoff auf, als das mit 121% NaOH gefällte.Beide Kurven scheinen dem Endprodukt $MnO_{1.5}$ zuzustreben.



Figur 10 .

Einfluss der Alkalikonzentration auf die Sauerstoffaufnahme von gealtertem Hydroxyd.

Kurve : 121% NaOH

obere Punkte : 100.5% NaOH.

Der Einfluss der Alkalikonzentration verhält sich hier gerade umgekehrt wie bei dem unter Einleiten von Sauerstoff gefällten Hydroxyd.Dort führte viel Alkali zu einer höheren Oxydationsstufe als wenig Alkali.

Hier nimmt das Hydroxyd in der gleichen Zeit mehr Sauerstoff auf, wenn wenig Alkali vorhanden ist.

Der Grund dieser Tatsache konnte nicht aufgeklärt werden.Es handelt sich hier wahrscheinlich um Erscheinungen topochemischer Natur.Nach Fricke und Hüttig (56) kann das Alkali unter Umständen eine Art Steuerung der Alterung bewirken,wie dies beim Aluminiumhydroxyd gefunden wurde.

2. Rasche Oxydation von gealtertem Hydroxyd (Versuchsreihe 20).
Fällung,Alterung und Oxydation nach Methode 3) (Seitel4).
Oxydationsmittel : Sauerstoff.
Strömungsgeschwindigkeit konstant : 200 ccm/Minute .
Analyse der isolierten Präparate nach Methode 2) (Seite 22).
Zur Fällung wurden verwendet : 20 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.192 n
20 ccm NaOH : I 0.2212 n
II 0.1760 n .
Der NaOH - Ueberschuss betrug 27% bzw. 1.3%.

Fällung mit 127% NaOH.

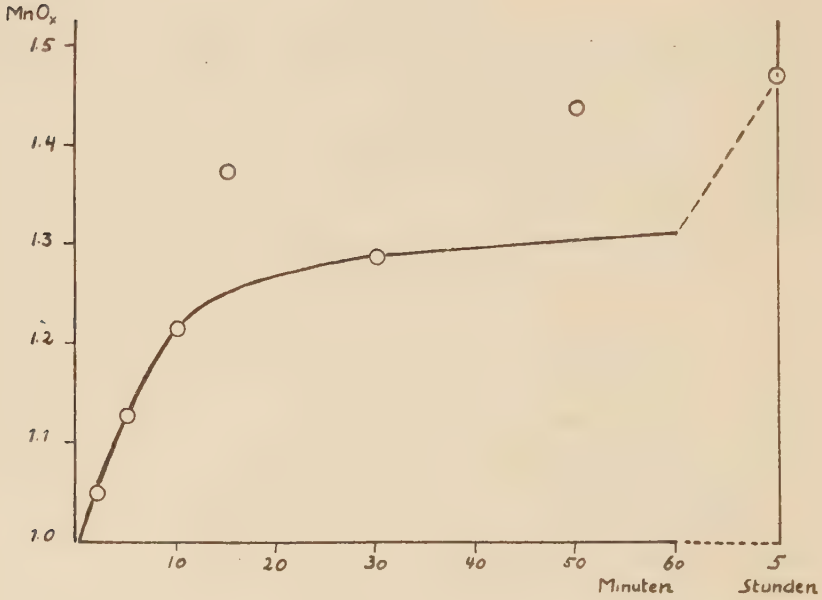
Nr	Oxydationszeit	MnO_x	Diagramm
2	2 Minuten	1.047	Mn_3O_4
3	5 Minuten	1.130	$Mn(OH)_2$
4	10 Minuten	(1.22)	$Mn(OH)_2$ + Z.L.
7	30 Minuten	1.29	$Mn(OH)_2$ + Z.L.
9	158 Minuten	1.39	β -MnOOH stark fehlgeordnet.
10	5 Stunden	1.47	β -MnOOH

Z.L. = Zwischenlinien.

Fällung mit 101.3% NaOH.

Nr	Oxydationzeit	MnO_x	H_2O-Gehalt	Diagramm
5	15 Minuten	1.377	0.7	ß -MnOOH
8	50 Minuten	1.439	0.7	ß -MnOOH

Die Figur 11 zeigt die Oxydationskurve der Fällung mit 127% NaOH. Die Kurve steigt verhältnismässig steil an,biegt bei einem Sauerstoffgehalt von 1.25 um und verläuft sehr flach weiter gegen $MnO_{1.5}$ Da von der Fällung mit 101.3% NaOH nur zwei Präparate hergestellt wurden,konnte keine Kurve gezeichnet werden.Die beiden Werte sind



Figur 11 .

Die Oxydation von gealtertem Hydroxyd.

in der Figur 11 nur als Punkte eingezeichnet.Die Kurve scheint in diesem Fall nach einem sehr steilen Anstieg erst bei einem Sauerstoffgehalt von 1.3 - 1.4 umzubiegen.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte,dass die Oxydation zu einem stark fehlgeordneten Endprodukt β-MnOOH führt.
Als erstes Zwischenprodukt wurde Mn_3O_4 gefunden,das jedoch durch nachträgliche Umlagerung entstanden sein dürfte,denn das folgende Präparat mit einem höheren Sauerstoffgehalt zeigte nur die etwas verbreiterten Linien von Hydroxyd.

Bei einem Sauerstoffgehalt von 1.2 - 1.3 traten auf den Diagrammen neben den Hydroxydlinien eine oder zwei neue schwache Linien auf,sogenannte Zwischenlinien,während bestimmte Interferenzen des Hydroxyds stärker geschwächt erschienen als andere.

Die Diagramme der Präparate,die durch Fällung mit 101.3% NaOH erhalten wurden,zeigten nur die Linien von stark fehlgeordnetem β-MnOOH.Die Oxydation des gealterten Hydroxyds führte , unabhängig von der Alkalikonzentration,und der dadurch bedingten, verschieden grossen Oxydationsgeschwindigkeit,zum gleichen Endprodukt β-MnOOH.

Die Oxydation eines sehr stark gealterten Hydroxyds.(Versuch 128). Unter besonderen Vorsichtsmassnahmen wurde eine Mangannitratlösung mit 102% NaOH bei 95° gefällt und die Suspension in ein Bombenrohr eingeschmolzen.Das Bombenrohr blieb 4 Tage auf 60°.Nach dem Oeffnen wurde eine leicht bräunliche Schicht,deren Entstehung auch nach langen Versuchen nicht vermieden werden konnte,vorsichtig abgehebert.Das Hydroxyd wurde 21 Stunden bei 25° mit Sauerstoff (200 ccm/Minute) oxydiert.
Das Diagramm des getrockneten Endproduktes unterschied sich kaum vom normalen β-MnOOH.Der einzig feststellbare Unterschied bestand in einem fast vollständigen Fehlen der sogenannten Zwischenlinien.

3. Die langsame Oxydation von gealtertem Hydroxyd.

Fällung,Alterung und Oxydation nach Methode 5) (Seite 17).

Oxydationsmittel : Luft .

Strömungsgeschwindigkeit konstant : 5 ccm/Minute.

Analyse der Präparate nach Methode 4) (Seite 24).

Zur Fällung wurden verwendet: 200 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.191 n
225 ccm NaOH 0.176 n.

NaOH - Ueberschuss : 3.7 %.
Dauer der Fällung : 7 Minuten.

Der Suspension wurden am Anfang jede Stunde,später alle zwei Stunden Proben entnommen.Da jedoch die Oxydation sehr langsam vor sich ging,mussten die höher oxydierten Präparate einer zweiten Versuchsreihe entnommen werden.Unter möglichst genauem Einhalten der Fällungs-,Alterungs- und Oxydationsbedingungen wurde diese zweite Versuchsreihe angesetzt.Trotzdem war ein Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit festzustellen.Der Grund der verschiedenen Ausbildung des Hydroxyds wird wohl in kleinen Unterschieden der Fällungsgeschwindigkeit oder der Abkühlungsgeschwindigkeit von 80° auf 25° zu suchen sein.

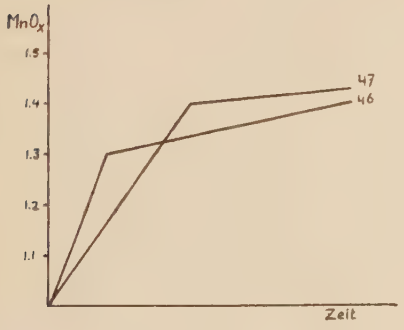
Versuchsreihe 46.

Nr	t	MnO_x	H_2O	Diagramm
1	3'	-	-	$Mn(OH)_2$ rein
3	3 h	1.068	1.0	$Mn(OH)_2$ rein
5	5 h	1.142	0.98	$Mn(OH)_2$ + 1.Z.L.
6	6 h	1.176	0.79	$Mn(OH)_2$ + 1.Z.L.
7	7 h	1.224	0.87	$Mn(OH)_2$ + 1.Z.L. (100) fast gelöscht
8	8 h	1.275	0.86	$Mn(OH)_2$ + 1.Z.L. + 2.Z.L.
9	9 h	1.287	0.98	β-MnOOH (110) fast gelöscht
10	27 h	1.378	1.03	β-MnOOH zunehmende Fehlordnung.
11	48 h	1.410	0.96	β-MnOOH

Versuchsreihe 47.

Nr	t	MnO_x	H_2O	Diagramm
1	10 h 25'	1.247	0.995	$Mn(OH)_2$ + l.Z.L.
2	11 h 25'	1.278	1.03	" "
3	13 h 05'	1.313	1.01	2.Z.L. angedeutet (100) geschwächt
4	15 h 15'	1.356	0.885	2.Z.L. stärker (100) sehr schwach
5	17 h 35'	1.389	0.74	2.Z.L. stärker (110) fast gelöscht
6	19 h 25'	1.403	0.877	(100) und (110) fast ganz gelöscht
7	21 h 25'	1.413	0.833	↓ immer stärker werdende Fehlordnung
8	23 h 25'	1.432	0.825	und allmählicher Uebergang zu
9	36 h 20'	1.429	0.565	stark fehlgeordnetem β-MnOOH.
10	88 h	1.479	0.525	
11	7 Tage	1.485	0.52	

Die Sauerstoffaufnahme, bezogen auf die Oxydationszeit, erfolgte nicht stetig, da durch die Probeentnahme die Menge der Suspension sprunghaft abnahm, wobei auch das Verhältnis "zugeführte Menge Sauerstoff zu vorhandenem Mangan" sprunghaft änderte. Da es nicht bekannt ist, wie sich dieser Wechsel kinetisch auswirkt, musste auf eine entsprechende Korrektur verzichtet werden.

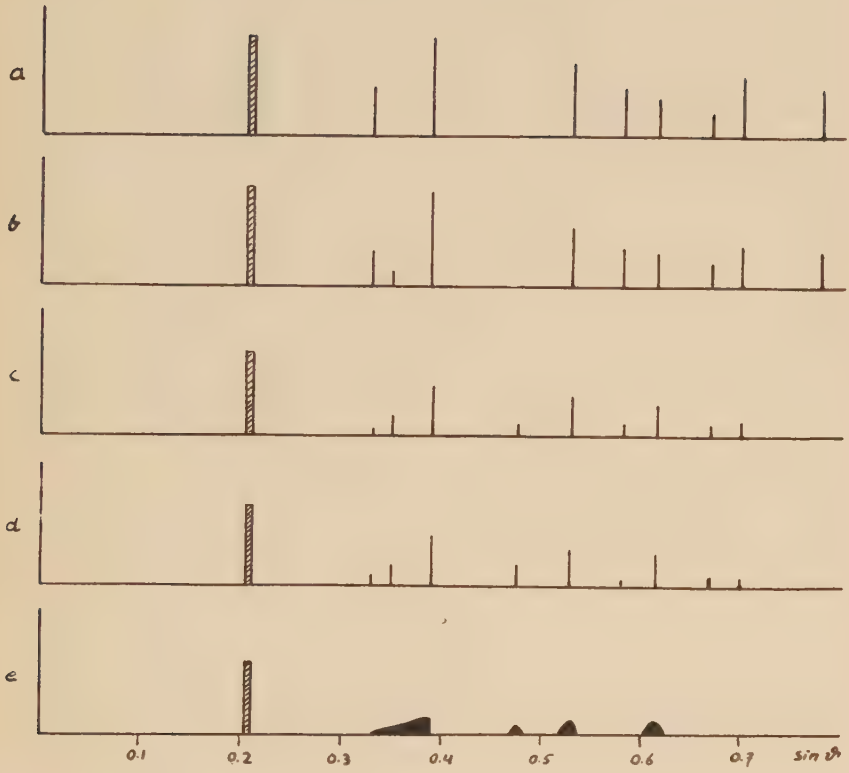


Figur 12

Schematisch dargestellter Verlauf der Oxydation bei 46 und 47 .

Durch Vergleichen der etwas verzerrten Oxydationskurven der beiden Versuchsreihen 46 und 47 konnte folgendes festgestellt werden: Erfolgte die Oxydation am Anfang rascher, so trat eine Verlangsamung schon bei einem niedrigeren Sauerstoffgehalt ein, als bei anfangs langsamer verlaufender Oxydation.

Dies wurde in der Figur 12 schematisch dargestellt.
Zu Beginn der Oxydation nahm das Hydroxyd ungefähr 10 % der durchgeleiteten Menge Sauerstoff auf.Die Oxydation kam etwas vor Erreichen der dreiwertigen Stufe zum Stillstand.
Die röntgenographische Untersuchung ergab,dass das Hydroxyd bei beiden Versuchsreihen strukturell in gleicher Weise verändert wurde.
Bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1.2 traten die Linien des Hydroxyds mit normaler Intensität auf.Von hier an zeigte sich eine immer stärker werdende Fehlordnung des Hydroxydgitters,was sich auf den Diagrammen durch eine Zunahme der Untergrundschwärzung und eine Verbreiterung der Linien,sowie ein Abfallen der Intensität der Interferenzen höherer Ordnung zu erkennen gab.
Der Verlauf der Gitteränderung war charakterisiert durch das Auftreten einer neuen schwachen Linie bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt.Sie wurde als erste Zwischenlinie bezeichnet (= 1.Z.L.).
Bei einem etwas höheren Sauerstoffgehalt trat noch eine zweite neue Linie auf.
Gleichzeitig konnte ein allmähliches Verschwinden bestimmter Hydroxyd-Interferenzen beobachtet werden.Zuerst trat die Interferenz (100) zurück,bei mehr aktivem Sauerstoff auch (110).
Der Verlauf der Gitteränderungen wurde mit Hilfe von Strichdiagrammen schematisch dargestellt (Figur 13).Alle Veränderungen erfolgten nie sprunghaft,sondern in allmählichen Uebergängen.Dies konnte auf dem Strichdiagramm nicht zum Ausdruck gebracht werden.
Es zeigte sich,dass die strukturellen Veränderungen,die sich im Erscheinen und Verschwinden bestimmter Interferenzen äusserten, nicht einer bestimmten Oxydationsstufe zuzuschreiben waren.Je nach der Vorgeschichte des Hydroxyds und den Oxydationsbedingungen traten diese Veränderungen etwas früher oder etwas später ein.



Figur 13 .

a reines $Mn(OH)_2$
b 1.Zwischenlinie tritt schwach auf. (100) geschwächt.
c 2.Z.L. tritt schwach auf. (100) sehr schwach,(110) geschwächt.
d (100) und (110) fast gelöscht.
e stark fehlgeordnetes Endprodukt : β -MnOOH .

Die Abhängigkeit der wesentlichen Merkmale der Gitteränderungen vom Sauerstoffgehalt geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Versuchsreihe	Auftreten von		Verschwinden von		Verlangsamung der Sauerstoff-aufnahme.
	1.Z.L.	2.Z.L.	(100)	(110)	
46	1.142	1.275	1.224	1.287	ca. 1.3
47	-	1.313	1.356	1.403	ca. 1.4

In der letzten Kolonne ist der Sauerstoffwert angegeben,bei dem eine verlangsamte Sauerstoffaufnahme eintrat.Dieser Sauerstoffwert war nun identisch mit dem Verschwinden der Interferenz (110). Aus dieser Uebereinstimmung darf wohl geschlossen werden,dass vom Moment an,da eine bestimmte Gitteranordnung erreicht ist,die weitere Oxydation nur noch langsam verlaufen kann.Diese Verlangsamung trat bei der Versuchsreihe 46 bei einem niedrigeren Sauerstoffgehalt ein,da dort diese Gitterkonfiguration schon bei $MnO_{1.3}$ ausgebildet war.

d) Die Oxydation bei erhöhter Temperatur. (Versuchsreihe 50).

Da die Endprodukte der Oxydation von gealtertem Hydroxyd bei 25° sehr schlecht kristallisiert waren,sollte versucht werden,bei erhöhter Temperatur besser kristallisierte Produkte zu erhalten.

Experimentelles:

Die Fällung,Alterung und Oxydation erfolgte nach der Methode 5), die wie folgt abgeändert werden musste :

Das Manganhydroxyd wurde bei 80° gefällt.Eine Stunde nach der Fällung begann die Oxydation mit Luft (5ccm/Minute) bei 80°. Da die Sauerstoffaufnahme nach 6 Stunden nur noch sehr gering war,musste die Luft durch Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ccm/Minute ersetzt werden.

Die isolierten Präparate wurden nach der Methode 3) analysiert.

Zur Fällung wurden verwendet : 200 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.195 n
245 ccm NaOH 0.2216 n.

NaOH-Ueberschuss : 38.5 % .
Dauer der Fällung : 7½ Minuten.

Nr	Oxyd.Zeit	MnO_x	H_2O	Diagramm
1	1 h 30'	1.06	1.0	$Mn(OH)_2$ + 1.Z.L.
2	2 h 25'	1.07	1.0	" "
3	4 h 10'	-	-	" "
4	6 h 10'	1.12	0.93	$Mn(OH)_2$ + 1. und 2.Z.L.
5	8 h 15'	1.23	0.87	
6	9 h 15'	1.46	0.82	β-MnOOH mit Ueberstruk-
:				turlinien
11	70 h	1.48	0.64	

Zwischen Nr. 5 und 6 wurde die Luft durch O_2 ersetzt.

Die kinetischen Verhältnisse dieser Versuchsreihe waren sehr unübersichtlich,so dass auf die Wiedergabe der Oxydationskurve verzichtet wird.

Die röntgenographische Untersuchung. Die erste Zwischenlinie war schon bei einem Sauerstoffgehalt von 1.06 vorhanden.Der weitere Verlauf der strukturellen Veränderungen war gleich wie bei der langsamen Oxydation bei 25°. Die Endprodukte waren besser kristallisiert und zeigten auch einige Linien,die bei der Oxydation bei 25° nicht auftraten.Sie wurden als Ueberstrukturlinien gedeutet.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen an gefälltem Manganhydroxyd.

1. Die Oxydation führt nur bis zur dreiwertigen Stufe des Mangans.
2. Der Einfluss der Alkalikonzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist gerade umgekehrt wie bei der Oxydation des unter

Sauerstoff gefällten Hydroxyds :

Je mehr Alkali vorhanden ist,umso langsamer erfolgt unter gleichen Bedingungen die Oxydation.

3. Als Endprodukt entsteht stets β-MnOOH ,das mehr oder weniger stark fehlgeordnet ist.
4. Bei der raschen Oxydation von frischem Hydroxyd entsteht ein Zwischenprodukt Mn_4O_5 mit einem eigenen Diagramm.
5. Bei der langsamen Oxydation von frischem Hydroxyd tritt die Stufe Mn_4O_5 nicht auf.
6. Alle primären Oxydationsprodukte mit einem Sauerstoffgehalt unter 1.35 - 1.40 sind instabil.Sie lagern sich je nach der Vorgeschichte des Hydroxyds,aus dem sie entstanden sind,mehr oder weniger rasch in das stabile Mn_3O_4 um.
7. Das gealterte Hydroxyd wird durch die Oxydation allmählich in β-MnOOH übergeführt.

4. Deutung der Beobachtungen.

Da uns die technischen Mittel fehlen,die kristallchemischen Veränderungen einer Substanz unmittelbar in der Suspension zu verfolgen,muss immer damit gerechnet werden,dass der Vorgang in der Suspension ganz anders verlaufen kann,als er sich uns durch verschiedene Versuchsergebnisse darbietet.Die Substanz,die wir untersuchen,wurde aus ihrer unmittelbaren Umgebung herausgerissen, kam mit reinem Wasser,Alkohol und Aceton in Berührung,und wurde endlich noch getrocknet.Wenn nicht schon diese Behandlung Veränderungen hervorruft,dann genügt unter Umständen die Zeit bis die Substanz zur Untersuchung gelangt,dass sich instabile Phasen in stabile umlagern,und so ein falsches Bild der Reaktion in der Suspension vortäuschen.Unter diesen Umständen weist eine Deutung der Oxydationsvorgänge noch manche Lücke auf und auch manche Hypothese,die experimentell noch nachgeprüft werden sollte.

a) Die Fällung von Hydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff.
Ueber das bei der Fällung entstehende Produkt,das das Ausgangsmaterial für die ganze Oxydation darstellt,wissen wir sehr wenig. Als erstes Zwischenprodukt wurde ein $MnO_{1.14}$ isoliert,das die Struktur von γ-Mn_2O_3 aufwies.Bei der Fällung unter Einleiten von Luft konnte bei niedrigen Oxydationsstufen neben γ-Mn_2O_3 auch $Mn(OH)_2$ festgestellt werden.Dazwischen wurden aber auch Diagramme erhalten,die nur die Linien von γ-Mn_2O_3 zeigten.

Daraus wurde der Schluss gezogen,dass bei der Fällung direkt ein oxydiertes Manganhydroxyd entsteht,das eine ähnliche Struktur aufweist,wie die ersten Zwischenprodukte der Oxydation von gealtertem Hydroxyd.Wie durch die Umlagerungsversuche bewiesen wurde, ist diese Struktur instabil und lagert sich beim gealterten Hydroxyd innert Wochen,beim frischen Hydroxyd innert Stunden in die stabile Struktur von Mn_3O_4 um. - Hier werden die ausfallenden Hydroxydteilchen sofort oxydiert.Das Hydroxydgitter kann sich nur sehr schlecht ausbilden und gar nicht verfestigen,was eine sehr rasche Umlagerung in die Struktur von γ-Mn_2O_3 zur Folge hat.Dieses Produkt scheint das eigentliche Ausgangsmaterial zu sein.Erfolgt die Oxydation nur langsam,so kann sich ein Teil des Hydroxyds zu Kriställchen ordnen,die sich der Oxydation gegenüber wie das gefällte Hydroxyd verhalten.Das Endprodukt wird aus diesem Grunde auch weniger aktiven Sauerstoff enthalten,als bei der Fällung in Gegenwart von Sauerstoff.
Bei der Fällung mit Alkaliunterschuss entsteht als Endprodukt α-MnOOH mit genau dreiwertigem Mangan.Da die auf nassem Weg hergestellten ,mehr als dreiwertigen Manganoxyde stets Alkali enthalten,und die erreichbare Oxydationsstufe nach Dubois mit wachsendem Alkaliüberschuss ansteigt,ist es wahrscheinlich,dass die Weiteroxydation von α-MnOOH auf einer Alkalimanganit-Bildung beruht.

Auch die in einem späteren Kapitel ausführlich besprochne Struktur von $Mn_5O_9.xH_2O$ weist auf eine aktive Beteiligung von Kationen hin.

b) Die Oxydation von gefälltem Manganhydroxyd.

Ein durch keinerlei Nebenerscheinungen gefälschtes Bild der strukturellen Veränderungen wurde nur bei der langsamen Oxydation von gealtertem Hydroxyd erhalten,da hier ein kontinuierlicher Uebergang von Hydroxyd zu β-MnOOH festgestellt werden konnte. Diese Versuchsreihen bilden die Grundlage,von denen aus alle andern Versuchsreihen beurteilt werden.

Das gealterte Hydroxyd konnte bis $MnO_{1.2}$ ohne wesentliche Gitteränderung oxydiert werden.Bei der Weiteroxydation konnte man das allmähliche Uebergehen in einen neuen Ordnungszustand feststellen. Vor allem trat in der Basisebene eine zunehmende Unordnung auf. Die unvollständig oxydierten Zwischenprodukte waren instabil und lagerten sich nach mehreren Monaten in die stabile Struktur von Mn_3O_4 um.Als Endprodukt wurde β-MnOOH festgestellt.

Bei der langsamen Oxydation von frischem Hydroxyd wurden von $MnO_{1.3}$ an dieselben Diagramme erhalten,wie beim gealterten Hydroxyd. Die niedrig oxydierten Präparate,die rasch röntgenographisch aufgenommen wurden,zeigten neben den Hausmannit- noch die Hydroxydlinien.Die Zwischenprodukte mit Sauerstoffgehalten über 1.3 lagerten sich unter Luftausschluss schon innert einiger Tage vollständig zu Mn_3O_4 um.

Diese Tatsachen führten zu folgender Schlussfolgerung:

1. Das frische Hydroxyd macht in der Suspension bei langsamer Oxydation genau dieselben Veränderungen durch wie das gealterte Hydroxyd.Das auf den Diagrammen erscheinende Mn_3O_4 ist erst nach der Isolierung durch Umlagerung entstanden.
2. Die Alterung hat auf das Hydroxydgitter einen verfestigenden Einfluss.Die Behebung einer Störung,wie sie zum Beispiel durch

eine Oxydation entsteht,dauert beim gealterten Hydroxyd bedeutend länger als beim frischen Hydroxyd.In welcher Weise die Stabilisierung erfolgt konnte nicht festgestellt werden.

Die rasche Oxydation von frischem Hydroxyd führte zu einem Zwischenprodukt Mn_4O_5 mit einer neuen Struktur.Die Existenz eines Zwischenproduktes dieser Zusammensetzung ging auch aus der Oxydationskurve hervor.Sehr wahrscheinlich enthält die Verbindung noch Wasser,doch liegen keine genauen Bestimmungen vor.

Die Entstehung von Mn_4O_5 geht vermutlich so vor sich,dass das Hydroxyd Sauerstoff aufnimmt,wobei das Gitter im Wesentlichen erhalten bleibt,wie dies beim gealterten Hydroxyd festgestellt wurde.Dieser Zustand ist instabil.Erfolgt jedoch die Oxydation genügend rasch,so kann dieser instabile Zustand erhalten bleiben bis sich bei $MnO_{1.25}$ eine metastabile Phase Mn_4O_5 bilden kann.

Durch Umlagerungsversuche wurde nachgewiesen,dassdas Mn_4O_5 nicht stabil ist und innert 2 - 7 Tagen vollständig in das stabile Mn_3O_4 übergeht.Diese Umlagerungsmöglichkeit erklärt auch das Erscheinen der Mn_3O_4 - Linien bei Präparat 25.9,das erst 9 Tage nach der Isolierung aufgenommen wurde.

Die Weiteroxydation von Mn_4O_5 verläuft nur noch sehr langsam und die strukturellen Aenderungen erfolgen nur noch ganz allmählich.Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt auch die Fehlordnung des Gitters zu.Es scheint sich hier um eine einphasige Umwandlung von Mn_4O_5 zu β-MnOOH zu handeln.Diese Umwandlung hat man sich so vorzustellen,dass die an der Kristalloberfläche befindlichen Sauerstoffmoleküle den allmählichen Austritt von Protonen veranlassen,wobei im Kristallinnern eine langsame Verschiebung der Gitterbausteine,entsprechend der Wertigkeitsänderung des Mangans, erfolgt.

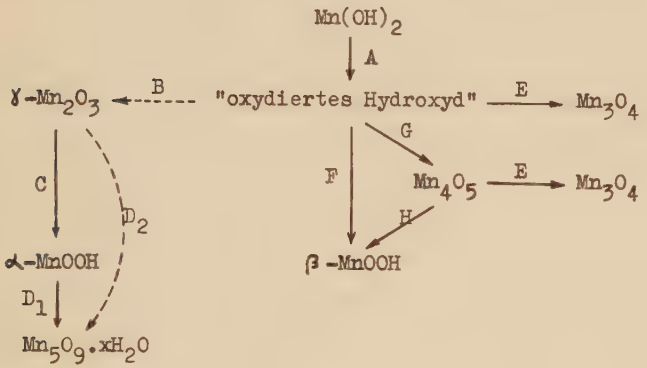
Die Struktur β-MnOOH scheint so stabil zu sein,dass die zur Weiteroxydation notwendige Aktivierungsenergie durch die,bei der Oxydation freiwerdende Energie nicht aufgebracht werden kann. Aus diesem Grund führt die Oxydation von gefälltem Hydroxyd nur bis zur dreiwertigen Stufe des Mangans.

Mn_3O_4 . Die Diagramme der durch Umlagerung entstandenen Strukturen können dem Mn_3O_4 oder dem δ-Mn_2O_3 zugeschrieben werden. Da der Sauerstoffgehalt sowohl für Mn_2O_3 wie für Mn_3O_4 sehr viel zu niedrig ist,trifft weder die eine noch die andere Bezeichnung zu.Es handelt sich hier lediglich um die Bezeichnung des Strukturtyps,der ja bei beiden Substanzen derselbe sein soll.
Der Grund,dass hier die Bezeichnung Mn_3O_4 vorgezogen wurde,war die charakteristische rotbraune Farbe einzelner durch Umlagerung entstandener Präparate. - Mit dieser Bezeichnungsweise wird auch festgehalten,dass die Oxydation von gefälltem Hydroxyd einen andern strukturellen Verlauf zur Folge hat als die Fällung unter Einleiten von Sauerstoff.

Bei sehr rascher Fällung von Hydroxyd entsteht zum Teil sehr schlecht geordnetes,vielleicht sogar amorphes Material neben relativ gut geordnetem.Durch die Oxydation entsteht aus beiden Ordnungsstufen das "oxydierte Hydroxyd".Das relativ gut geordnete Material verhält sich wie bei der Oxydation von frischem Hyroxyd, und als Endprodukt entsteht β-MnOOH.Das schlechtgeordnete Material wird,wie bei der Oxydation von Hydroxyd,das unter Einleiten von Sauerstoff gefällt wurde,sofort zu γ-Mn_2O_3 umgelagert,und das Endprodukt ist $Mn_5O_9.xH_2O$ .Die Folge davon ist,dass die mittlere Oxydationsstufe über dem dreiwertigen Mangan liegt,dass aber auf dem Diagramm nur die Linien von β-MnOOH erscheinen,und das stets sehr schlecht kristallisierte $Mn_5O_9.xH_2O$ nicht festgestellt werden kann. - Dies ist eine Erklärung für den Versuch 158 auf Seite 43.

Das Reaktionsschema.

Aus allen Versuchsergebnissen und Erwägungen kann als vorläufiges Ergebnis folgendes Reaktionsschema angegeben werden:



Versuchsbedingungen	Vorgang in der Suspension	Vorgang nach der Isolierung
I unter O_2 gefällt		
1.mit NaOH-Unterschuss	A B C	
2.mit NaOH-Ueberschuss	A B C D	
II gefälltes Hydroxyd		
3.frisch,rasch oxydiert	A G H	E
4.frisch,langsam "	A F	E
5.gealtertes Hydroxyd	A F	

IV. Oxydation von Ammoniak und Ammoniumionen enthaltenden Mangansalzlösungen mit molekularem Sauerstoff.

a) Zustand des Mangans in diesen Lösungen und ältere Beobachtungen über ihr Verhalten bei der Oxydation.

Ueber den Zustand des Mangans in Ammoniak und Ammoniumionen enthaltenden Lösungen liegen verschiedene Untersuchungen vor. Schon früh postulierte Herz (57) den Komplex $[Mn(NH_3)_6]^{++}$. Weitz und Müller (58) stellten fest, dass bei steigendem Ammonsalzgehalt bei einem bestimmten Grenzwert durch Ammoniak keine Hydroxydfällung mehr erreicht werden konnte. Dieses Verhalten wurde einer Amminbildung zugeschrieben. Weitz (59) konnte kristallisierte Hexammine darstellen.

Auch mit Hilfe anderer Methoden konnte die Existenz des Ammoniak-Komplexes festgestellt werden. Aus der Verschiebung des Abscheidungspotentials von Mn bei NH_3-Zusatz und aus der sehr geringen Gefrierpunktserniedrigung durch Zusatz von NH_3 schloss Brezina (60), dass ein $[Mn(NH_3)_6]^{++}$-Komplex vorliegt. Greenberg und Walden (61) untersuchten die festen Gleichgewichtslösungen in Ionengittern des Systems NH_4Cl-$MnCl_2$, und kamen zum Schluss, dass das Mn^{++} die Koordinationszahl 6 besitze. Bjerrum (62) ermittelte mit Hilfe der Glaselektrode die Bildungskurven für verschiedene Metallamminionen. Mangan soll alle 6 NH_3 in gleicher Weise binden.

Die Werte für das Löslichkeitsprodukt von $Mn(OH)_2$ schwanken je nach dem Autor:

Fox (63) $L = 1.6 \cdot 10^{-13}$

Britton (64) $L = 1.3 \cdot 10^{-14}$

Angaben über das erste Ausfallen von Manganhydroxyd fanden sich

nur bei Britton,der auf Grund potentiometrischer Titrationen ein pH = 8.41 angibt.Später berichtigt jedoch der Verfasser den Wert auf pH = 8.85 ,da wahrscheinlich eine temporäre Uebersättigung ein zu frühes Ausfallen zur Folge habe.

Schon Christensen (65) machte 1894 die Beobachtung,dass aus Ammonsalzhaltigen Lösungen durch Fällen mit Ammoniak und anschliessender Oxydation Mn_2O_3 entsteht.Meyer und Nerlich (66) untersuchten diese Reaktion ebenfalls und kamen zu dem Ergebnis,dass das Mangan als $[Mn(NH_3)_6]^{++}$ zu dem Komplex $[Mn(NH_3)_6]^{+++}$ oxydiert wird,der dann seinerseits durch Hydrolyse in $Mn(OH)_3$ übergeht. Ihre Auffassung ist,dass ganz allgemein komplex gebundenes Mangan nur in die dreiwertige Stufe oxydiert wird.Allerdings schieden Tartrat- und Oxalatkomplexe,mit NaOH alkalisch gemacht, MnO_2 ab. Wurden diese Komplexe jedoch mit NH_3 alkalisch gemacht,so war Mn_2O_3 das Endprodukt der Oxydation.Als Erklärung wird angeführt, dass dieser Komplex nur sehr lose sei und deshalb das Mangan zum Teil als $Mn(OH)_2$ vorliege,das dann zu MnO_2 oxydiert werde.Meyer, der die Oxydationsgeschwindigkeit an der Sauerstoffabnahme eines Azotometers beobachtete,zog aus der Gleichmässigkeit der Oxydationskurve den Schluss,dass keine Zwischenprodukte auftreten.

b) Fällungsgrenzen in den gepufferten Lösungen.

Versuchsmethodik: Durch Veränderung des Verhältnisses Ammonnitrat/ Ammoniak wurden verschiedene pH-Werte hergestellt.Dadurch konnte die Verwendung eines besonderen Puffers vermieden werden.Das pH wurde nach der Formel $pH = 9.5 + \log\frac{c_1}{c_2}$ berechnet.Dabei bedeutet c_1 die Ammoniakkonzentration und c_2 die Ammonnitratkonzentration (Jörensen,67).Die meisten Lösungen wurden noch mit Hilfe des Doppelkeilkolorimeters auf ihr pH kontrolliert.Die gemessenen Werte

stimmten auf 0.1 bis 0.2 Einheiten mit den berechneten Werten überein.

Die Lösungen befanden sich in Gaswaschflaschen,durch die ein schwacher Stickstoff-,Sauerstoff- oder Luftstrom geleitet wurde.

Das Ausfällen von Manganhydroxyd.Einige qualitative Versuche bestätigten die Resultate von Weitz und Müller,dass das pH,bei dem ein Niederschlag auszufallen beginnt,sehr stark vom Verhältnis Ammonsalz zu Mangan abhängig ist.

Eine Lösung ,die nur wenig Manganionen und viel Ammoniumionen enthielt,schied beim Versetzen mit Ammoniak keinen Niederschlag aus.Wurde jedoch vorsichtig Mangansalzlösung zugefügt,wodurch das pH gegen das saure Gebiet verschoben wurde,fiel auf einmal ein Niederschlag aus,der sich röntgenographisch als Manganhydroxyd erwies.

In der folgenden Tabelle wurden einige Versuchsresultate zusammengestellt,aus denen der Einfluss des Aequivalentverhältnisses NH_4^+/Mn^{++} deutlich ersichtlich ist.

pH	NH_4^+/Mn^{++}	Ausfallen von $Mn(OH)_2$
9.8	20	-
9.8	3.5	+
9.84	5	-
9.9	40	-
9.9	8	+

(Der bei pH = 9.9 ausgefallene Niederschlag von $Mn(OH)_2$ wurde mit Sauerstoff in der Suspension oxydiert.Das Endprodukt war β-MnOOH.)

Das Ausfällen des Mangans durch Oxydation mit Sauerstoff oder Luft gelang stets bei einem bedeutend niedrigeren pH als die Fällung von Hydroxyd.Jedoch beeinflusst auch hier das Aequivalentverhältnis NH_4^+/Mn^{++} die Ausfällungsgeschwindigkeit.Da die Versuche nur

sehr unvollständig waren,muss auf die Angabe allgemein gültiger Resultate verzichtet werden.

Die unten stehende Tabelle gibt die Verhältnisse in der Gegend des niedrigsten pH wieder,bei welchem noch eine Fällung durch Oxydation erhalten wurde.Es ist wahrscheinlich,dass auch bei niedrigerem pH noch Niederschläge erhalten werden können,wenn das Verhältnis NH_4^+/Mn^{++} noch gesenkt wird.Dem Löslichkeitsprodukt $[Mn^{++}] \cdot [OH']^2 = 10^{-14} = 10^{-1} \cdot 10^{-13}$ entspricht die OH'-Konzentration $OH' = 10^{-6.5}$ .Ohne Einfluss der Ammoniumionen sollte also das Manganhydroxyd bei einem pH = 7.5 ausfallen.

pH	NH_4^+/Mn^{++}	Ausfallen eines Niederschlages
8.25	27	-
8.3	110	-
8.34	22	+
8.5	75	+

c) Verlauf der Oxydation bei pH $\doteq$ 9.3 .

Um einen Einblick in den Verlauf der Oxydation zu erhalten,wurden einer Suspension laufend Proben entnommen (Versuchsreihe 66).

Versuchsmethode:Es wurde mit der auf Seite 15 beschriebenen Versuchsanordnung Nr.4 gearbeitet.

Die Lösung enthielt : 200 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.20 n
60 ccm NH_4NO_3 2.5 n
500 ccm H_2O

Die Fällung erfolgte durch momentanes Zugeben von 128 ccm NH_3 (1.175 n) unter Einleiten von Sauerstoff.

Strömungsgeschwindigkeit : 90 ccm/Minute.

Die isolierten Präparate wurden nach Methode 4 (Seite 24) analysiert.

Versuchsreihe 66 .

Nr	Oxydationszeit	MnO_x	Diagramm	T
1	1 Minute	1.22	Doppelhydroxyd	1 h
2	4 Minuten	1.35	Doppelhydroxyd	24 h
3	10 "	-	γ-Mn_2O_3 + Doppelhydroxyd	7 h
4	16 "	-	γ-Mn_2O_3	45'
6	30 "	-	α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$	3 h 30'
9	100 "	1.545	α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$	2 h 20'
11	4 Stunden	1.595	α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$	-

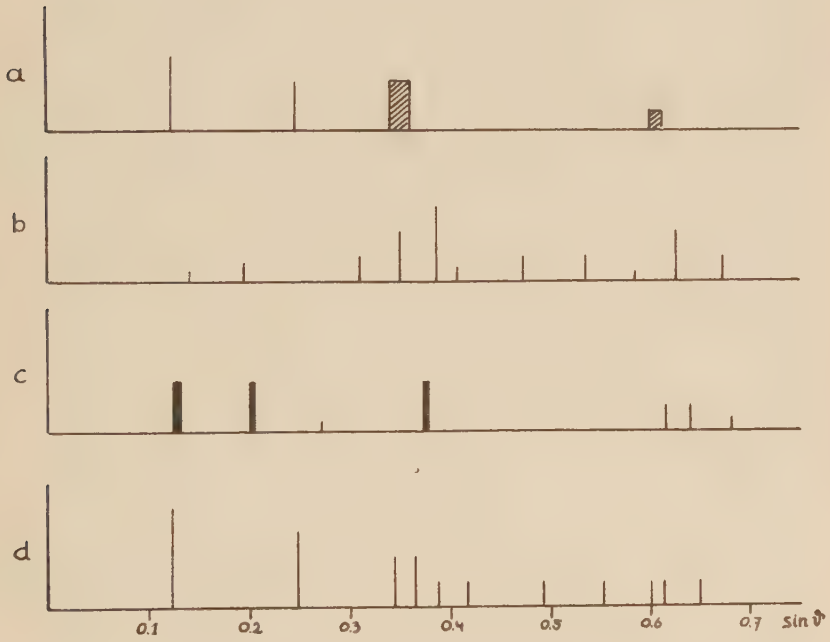
Die Oxydation erfolgte am Anfang ausserordentlich schnell,so dass schon eine Minute nach der Zugabe des Ammoniaks die Stufe $MnO_{1.22}$ erreicht war.Durch Interpolieren wurde festgestellt,dass im Gebiet $MnO_{1.45-1.50}$ eine Verlangsamung der Oxydation eintritt.Das Endprodukt hatte einen Sauerstoffgehalt,der mehr als der dreiwertigen Stufe des Mangans entsprach.

Die röntgenographische Untersuchung. Die zuerst ausfallenden Produkte zeigten ein Diagramm,das auf ziemlich schlecht kristallisiertes Material schliessen liess.Die Linien konnten dem Mn(II)-Mn(III)-Doppelhydroxyd zugeordnet werden.Diese Struktur war beständig bis $MnO_{1.35}$.Die folgenden zwei Präparate zeigten die Linien von γ-Mn_2O_3.Das niedriger oxydierte Material war sehr schlecht kristallisiert und zeigte ganz schwach noch einige Linien des Doppelhydroxyds,die beim höheroxydierten,bedeutend besser kristallisierten Material fehlten.

Die Präparate mit einem Sauerstoffgehalt über 1.5 zeigten Interferenzen von sehr schlecht kristallisiertem α-MnOOH und $Mn_5O_9 . xH_2O$.

In der letzten Kolonne der Tabelle wurde wieder die Zeit T zwischen Isolierung und Beginn der Röntgenaufnahme angegeben.Von jedem Kristalltyp liegt eine Aufnahme nach sehr kurzer und eine nach längerer Zeit vor,so dass das Eintreten einer Umlagerung nach der Isolierung in Erscheinung getreten wäre.

Die Strichdiagramme der Figur 14 zeigen die strukturellen Veränderungen des Niederschlages während der Oxydation. Als Vergleich wurde das gut ausgebildete Doppelhydroxyd, dessen Entstehung weiter unten besprochen wird, ebenfalls aufgeführt.



Figur 14 .

a Doppelhydroxyd (Nr. 66.1)

b γ-Mn_2O_3 + Doppelhydroxyd (Nr. 66.3)

c α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$ (Nr. 66.6)

d Doppelhydroxyd (Nr. 65.4)

Weitere Versuche zur Darstellung des zuerst ausfallenden Produkts.

(Versuche 65.4).

In einer Gaswaschflasche wurde die ammonsalzhaltige Mangannitratlösung unter Einleiten von Sauerstoff gefällt :

Die Lösung enthielt : 10 ccm $Mn(NO_3)_2$ 0.20 n
3 ccm NH_4NO_3 2.5 n

Gefällt wurde mit : 6.4 ccm NH_3 1.175 n

Das pH wurde zu 9.25 berechnet.

Aequivalentverhältnis NH_4^+/Mn^{++} = 4.75 .

I. Die Lösung wurde nach der Fällung allmählich gelb,und langsam schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab.Ungefähr 10 Minuten nach der Zugabe des Ammoniaks wurde der Niederschlag isoliert. Das Diagramm zeigte gut kristallisiertes Doppelhydroxyd. Die Analyse ergab $MnO_{1.47} \cdot 0.8\ H_2O$.

II. Die Lösung wurde sofort gelb und anschliessend braun.Die Isolierung erfolgte 25 Minuten nach der Fällung. Das Diagramm zeigte die Linien von " α-MnOOH mit Sauerstoffüberschuss " .

III. Die Lösung blieb 2 - 3 Minuten klar,wurde dann langsam gelb, und schied später einen braunen Niederschlag ab.Die Isolierung erfolgte 55 Minuten nach der Zugabe des Ammoniaks.Das Diagramm zeigte schlecht kristallisiertes Doppelhydroxyd.
Ein Teil der Suspension wurde noch drei Tage oxydiert.Das Diagramm zeigte die Linien von reinem α-MnOOH.

Ergebnis : Die Oxydation verlief bei allen drei,scheinbar gleich angesetzten Versuchen sehr verschieden schnell ab,wobei jedoch die Zwischen- und Endprodukte dieselben waren.
Wie eine Wiederholung der Versuche zeigte,war die schlechte Reproduzierbarkeit auf ein ungenaues Abmessen der 3 ccm Ammonnitrat-

lösung zurückzuführen.Dadurch wurde sowohl der Wert des pH wie des Aequivalentverhältnisses etwas verschoben.Es scheint,dass bei pH = 9.25 das Verhältnis $NH_4^{\bullet}/Mn^{\bullet\bullet}$ = 4.75 die Grenze der vollständigen Löslichkeit des Manganhydroxyds darstellt.

d) Einfluss weiterer Faktoren auf das Endprodukt.

1. Die Veränderung des pH während des Versuches. Der durchgeleitete Sauerstoff- oder Luftstrom riss stets Ammoniak mit,was eine rasche Veränderung des pH nach dem sauren Gebiet zur Folge hatte. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ccm/Minute konnte in einem Fall eine Verschiebung des pH von 9.6 bis 8.4 innert 2½ Stunden beobachtet werden.Bei einzelnen Versuchen wurde eine Waschflasche mit Ammoniak in den Gasstrom eingeschaltet,so dass der Versuchsflasche stets von neuem Ammoniak zugeführt wurde.Doch konnte auch damit eine Konstanz des pH während des ganzen Versuches nicht erreicht werden.Diese pH-Verschiebung war eine Hauptursache der schlechten Reproduzierbarkeit.

2. Das Aequivalentverhältnis $NH_4^{\bullet}/Mn^{\bullet\bullet}$ .Wie schon oben ausgeführt wurde,spielt das Verhältnis Ammonsalz zu Manganionen für die Geschwindigkeit,mit der ein Niederschlag erscheint,eine grosse Rolle.Die Gegenüberstellung der beiden folgenden Versuche zeigt, dass auch das Endprodukt von diesem Verhältnis abhängig ist.

	Versuch 67	Versuch 59.4
Aequivalente $Mn^{\bullet\bullet}$	0.004	0.004
Aequivalente $NH_4^{\bullet}$	0.0115	0.189
Aequivalente NH_3	0.00355	0.055
$NH_4^{\bullet}/Mn^{\bullet\bullet}$	3	47
pH	9.0	9.0
erste Trübung nach	30 Sekunden	25 Minuten
Endprodukt	fast amorphes Mn_5O_9	α-MnOOH rein

3. Oxydationsgeschwindigkeit. Ein sehr eigenartiges Verhalten zeigten die Lösungen,die so viel Ammonsalz enthielten,dass der Niederschlag beim Einleiten von Sauerstoff erst nach einigen Minuten abgeschieden wurde.Blieb eine solche an Sauerstoff gesättigte Lösung unter sehr schwachem Einleiten von Sauerstoff (ca. eine Blase pro Minute) stehen,so schied sich an der Wandung ein schwarzbrauner,glänzender Niederschlag aus.Getrocknet war es ein blaues bis violettes Pulver,das röntgenographisch vollkommen amorph war.

· Wurde unter sonst gleichen Bedingungen ein lebhafter Luft- oder Sauerstoffstrom eingeleitet,so entstand ein pulvriger,brauner Niederschlag,der meist gut kristallisiert war.

Auch die ersten Anteile,die bei einem pH = 9.35 bei sehr langsamer Oxydation ausfielen,waren vollständig amorph.Möglicherweise muss auch die Durchmischung für die morphologisch interessante Erscheinung verantwortlich gemacht werden.

4. Zusammenstellung der erhaltenen Endprodukte.

In der folgenden Tabelle sind alle Endprodukte mit den betreffenden Versuchsbedingungen aufgeführt.Da eine systematische Untersuchung fehlt,und diese Einzelversuche mehr orientierenden Charakter hatten,muss auf den Versuch einer Erklärung verzichtet werden.

Diagramm	MnO_x	pH	$Mn^{\cdot\cdot}$	A.V.	I	II	III	Nr
Mn_3O_4	1.33	8.4	0.0087	22	O_2	20-30	14 h	60.4
γ-Mn_2O_3 + D.H.	1.42	10.0	0.04	4.1	Luft	stark	42 h	56
α-MnOOH rein	-	9.0	0.004	3	O_2	50	1 h	67
α-MnOOH	1.49	9.7	0.005	5	Luft	stark	40 h	85
α-MnOOH	-	9.3	0.002	4.75	O_2	ca. 50	3 Tage	65.4b
α-MnOOH,O-reich	-	9.3	0.002	4.75	O_2	ca. 50	25 Min	65.4II
α-MnOOH + Mn_5O_9	-	9.3	0.04	4.75	O_2	90	4 h	66
α-MnOOH + Mn_5O_9	1.60	10.0	0.193	4.25	O_2	-	4 Tage	121
$Mn_5O_9.xH_2O$	1.62	9.0	0.004	47	O_2	schwach	24 h	59.4

Die Bezeichnungen der vorstehenden Tabelle bedeuten :

$Mn^{\bullet\bullet}$ = Anzahl Aequivalente $Mn^{\bullet\bullet}$ in der Lösung

A.V. = Aequivalentverhältnis $NH_4^{\bullet}/Mn^{\bullet\bullet}$

I = Oxydationsmittel

II = Strömungsgeschwindigkeit in ccm/Minute

III = Oxydationszeit

Nr = Versuchsnummer

Der Versuch bei pH = 8.4 . Der bei diesem pH langsam ausfallende, zuerst schwarzbraune Niederschlag wurde bei der Weiteroxydation allmählich rotbraun.Das Diagramm zeigte ausschliesslich die Linien von Mn_3O_4.

Es handelte sich hier um eine Reaktion,die in einem späteren Abschitt ausführlich beschrieben wird.Gewöhnlich trat diese Art der Bildung von Mn_3O_4 nur bei Temperatur-erhöhung ein.Hier scheint die Reaktion durch das hohe Aequivalentverhältnis oder das niedrige pH begünstigt zu werden.

Die Oxydation bei erhöhter Temperatur.

Ammonsalzhaltige Mangannitratlösungen verschiedener Konzentrationen und Mischungsverhältnisse wurden auf dem Wasserbad auf 65° oder 100° erwärmt,mit Ammoniak gefällt und mit Luft oxydiert.Um einer sehr rasch eintretenden Aenderung des pH vorzubeugen,wurde der Luftstrom durch eine vorgeschaltete,mit konzentriertem Ammoniak gefüllte Waschflasche geschickt,die auf 30-50° erwärmt wurde.

Ergebnis :Alle Versuche (Nr. 96,102,103,110) lieferten das zimmetbraune Mn_3O_4 . Die Analyse ergab in allen Fällen $MnO_{1.33}$ .Das Röntgendiagramm war mit dem von Hausmannit identisch.

Diese Methode gestattet auf einfache Weise Mn_3O_4 herzustellen.

Es wurde versucht, das auf nassem Weg erhaltene Mn_3O_4 irgendwie zu verändern. Erhitzen auf 150° unter Luftzutritt und Luftausschluss, sowie Zugabe von Wasserstoffperoxyd in stark alkalischer Suspension beeinflussten das Mn_3O_4 in keiner Weise. Es verhält sich unter diesen Bedingungen wie das durch Glühen auf 1000° entstandene Mn_3O_4.

e) Diskussion der Ergebnisse.

Die Struktur und Zusammensetzung des Endproduktes ist nicht allein von einer Versuchsbedingung abhängig, sondern von der Kombination der verschiedenen Faktoren wie pH, Aequivalentverhältnis, Strömungsgeschwindigkeit, Durchmischung, Temperatur und pH-Aenderung während der Oxydation.

Der Reaktionsmechanismus. Da die vorwiegend auftretenden Endprodukte α-MnOOH und $Mn_5O_9 . xH_2O$ dieselben sind, wie bei der Oxydation von Hydroxyd, das unter Einleiten von Sauerstoff oder Luft mit NaOH gefällt wurde, lohnt es sich, die beiden Entstehungsarten zu vergleichen.

Dort wurde als wahrscheinlichster primärer Vorgang die Bildung eines instabilen Oxydationsproduktes mit Hydroxydstruktur angenommen, das sich in der Suspension rasch zu einer Substanz mit der Struktur γ-Mn_2O_3 umlagert. Aus dieser Verbindung entsteht durch Oxydation, vielleicht unter Beteiligung von Kationen, das Endprodukt.

Hier stellen wir γ-Mn_2O_3 ebenfalls vor dem Erscheinen des Endproduktes α-MnOOH fest. Als erstes Zwischenprodukt wurde jedoch eine Verbindung der Art der Doppelhydroxyde gefunden. Diese Kristallart ist durch das gleichzeitige Vorhandensein von zweiwertigem und dreiwertigem Metallhydroxyd charakterisiert. Die Entstehung wird hier so vor sich gehen, dass durch die Oxydation ein dreiwertiges Manganhydroxyd entsteht, das schwerlöslich ist und ausfällt. Gleichzeitig tritt jedoch das in gelöster Form vorliegende zweiwertige Manganhydroxyd unter Doppelhydroxydbildung in den Kristallverband ein. Die Verbindung ist oxydierbar und wird instabil, sobald der dreiwer-

tige Anteil zu stark vertreten ist.Die Umlagerung führt zu der offenbar stabilen Struktur von γ-Mn_2O_3 .Von hier an geht die Oxydation wieder denselben Weg wie bei der Fällung mit NaOH unter Einleiten von Sauerstoff.

Da bei der Fällung mit NaOH sowohl das zweiwertige wie das dreiwertige Hydroxyd in fester Form vorliegt,kann die Doppelhydroxydbildung nicht eintreten.Sie erfolgt nur,wenn der eine Anteil beweglich ist und in die Zwischenschichten eintreten kann.(Weiteres über Doppelhydroxyde und deren Struktur siehe Abschnitt VII und Feitknecht,68 .)

Mn_3O_4 kann als Endprodukt der Oxydation bei niedrigem pH und höherem Aequivalentverhältnis oder bei erhöhter Temperatur erhalten werden.Wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird,handelt es sich um eine Reaktion zwischen festem,höheroxydiertem Manganoxyd mit gelöstem oder festem zweiwertigen Manganhydroxyd.Auch die Farbänderung von Dunkelbraun zu Rotbraun deutet auf diese Entstehungsweise hin.

Die Darstellung von dreiwertigem Manganhydroxyd nach der Vorschrift von Meyer und Nerlich führte nicht unbedingt zu dreiwertigem Mangan, und vor allem nicht zu einer einheitlichen kristallinen Verbindung. Die Versuche 56,85 und 121 erfolgten nach dieser Vorschrift.Nur unter genauem Einhalten der Versuchsbedingungen können reproduzierbare Resultate erwartet werden.

V. Fällung von wasserstoffperoxydhaltiger Mangansalzlösung mit Ammoniak oder Natronlauge.

1) Ergebnisse früherer Untersuchungen.

Nach Carnot (69) entsteht bei der Zugabe von Ammoniak im Ueberschuss zu einem Gemisch von Mangansalz und Wasserstoffperoxyd ein Niederschlag der Zusammensetzung Mn_6O_{11} (= $MnO_{1.835}$) .Gorgeu (70) fand bei der Ausführung der von Carnot aufgestellten Vorschriften (71) , dass Alkali oder Ammoniak in eine konzentrierte oder verdünnte Mangansalzlösung eingegossen,die einen Wasserstoffperoxydüberschuss von 1⅓ - 2⅓ Aequivalenten enthält,ein Oxyd niederschlägt,dessen Formel nahezu Mn_2O_3 ist.Später bewies jedoch Carnot wieder die Richtigkeit seiner Angaben (72).Gorgeu (73) machte daraufhin erneute Versuche mit Manganchlorid unter variierten Bedingungen der Konzentration,des NH_3- und des Peroxydüberschusses.Er erhielt wieder sein $MnO_{1.49-1.52}$. Carnot (74) bemerkte dazu,dass ein Peroxydüberschuss notwendig sei um Mn_6O_{11} zu erhalten.Später fand er diese Formel bei 10 Versuchen auf 5% genau (75).Er glaubte nun,Gorgeu habe unter anderen Bedingungen gearbeitet und zeigte,dass ein grosser Peroxydüberschuss (10%) nicht notwendig sei.Er konnte sogar mehr aktiven Sauerstoff finden,als er durch Peroxyd zugefügt hatte,was er der gelösten Luft zuschrieb.

Nach dieser Zeit ist es um diese Frage still geworden,bis P.Dubois (76) die Reaktion mit modernen Methoden untersuchte.Die Fällung erfolgte bei Dubois unter ganz ähnlichen Bedingungen wie bei Carnot. Dubois erhielt stets ein Oxyd mit der Formel $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$, das ein charakteristisches Röntgendiagramm aufweisen soll.Dabei konnte er die Versuchsbedingungen wie folgt variieren:

1.Die Mangankonzentration und ein Peroxydüberschuss beeinflussten das Resultat nicht.

2.Verschieden langes Erhitzen des Niederschlages in der Suspension sowie ein Durchleiten eines Sauerstoffstromes hatte auf die Zusammensetzung keinen Einfluss.

3.Die Menge des zugefügten Ammoniaks kann der dritte Teil bis das Dreifache der Menge sein,die notwendig ist,um theoretisch alles Mangan zu fällen.

Ueber das Diagramm oder die Struktur des ausfallenden Oxydhydrates werden keine näheren Angaben gemacht.

Nach dieser Untersuchung schien das Problem geklärt.Einige nach der Vorschrift von Dubois durchgeführte Versuche ergaben jedoch analytisch und strukturell uneinheitliche Produkte.Eine Untersuchung der bei verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellten Reaktionsprodukte schien nicht überflüssig zu sein.

Die Versuchsmethodik.

In einem Becherglas (400 ccm) wurde die Mangansulfat- oder Manganchloridlösung mit einer entsprechenden Menge Wasserstoffperoxydlösung auf 20° erwärmt.Die Zugabe von Ammoniak erfolgte momentan durch Ausgiessen aus einem Messzylinder in die mit einem Motorrührer sehr stark durchmischte Flüssigkeit.Bei der langsamen Fällung wurde die Lösung aus einer Pipette zugegeben.Nach der Fällung wurde die Suspension zum Sieden erhitzt,einige Zeit gekocht und anschliessend durch ein Glasfilter heiss filtriert.Das Auswaschen erfolgte mit 300-500 ccm heissem Wasser.Die Präparate wurden gewöhnlich im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und nach der auf Seite 23 beschriebenen Methode 3) analysiert.

In der folgenden Besprechung der Versuche wird das Aequivalentverhältnis $Mn^{\bullet\bullet} : H_2O_2 : NH_3$ stets mit " A.V. " bezeichnet.

2) Die Bildung von Mn_3O_4 .

Versuch 119. Die peroxydhaltige Mangansulfatlösung wurde bei 20° unter starkem Rühren tropfenweise mit einer Ammoniaklösung versetzt.

A.V. = 1:1:1.2
$Mn^{\bullet\bullet}$ = 0.0047 Mol in 92 ccm Suspension.

Nach beendeter Fällung wurde die dunkelbraunschwarze Suspension innert 4 Minuten zum Sieden erhitzt und noch 6 Minuten gekocht. Zwischen 50-80° trat ein Farbumschlag nach gelb ein.

Die Analyse ergab $MnO_{1.338} \cdot 0.1H_2O$.

Das Röntgendiagramm war das des reinen Hausmannits.

Um die Entstehung von Mn_3O_4 abzuklären wurden folgende Versuche gemacht:

1.Versuch.Eine 0.1 n Mangansulfatlösung wurde mit Peroxyd versetzt und mit Ammoniak unvollständig gefällt.Es entstand ein schwarzer Niederschlag,der seine Farbe auch beim Kochen beibehielt.

Nach dem Abkühlen der Suspension wurde noch etwas NH_3 zugegeben und wieder erwärmt.Bei 70° schlug die tiefbraune bis schwarze Farbe nach gelbrot um,was die Bildung von Mn_3O_4 anzeigte.

2.Versuch. Um festzustellen,ob das dunkle,höherwertige Manganoxyd mit zweiwertigen Manganionen oder nur mit Hydroxyd reagiert,wurde ein nicht getrocknetes $MnO_{1.705}$ mit der Struktur $Mn_5O_9 \cdot xH_2O$ in Wasser aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt.Nach 3 Minuten Kochen war keine Farbänderung feststellbar.

Nach Zugeben einer Manganchloridlösung wurde weitere 3 Minuten gekocht: es war keine Aenderung der Farbe festzustellen.Nun wurde die Suspension mit einem Ueberschuss Ammonsalz versetzt und wieder einige Minuten gekocht.

Erst nach der Zugabe von sehr wenig Ammoniak wurde der Niederschlag nach etwa 30 Sekunden gelbrot.(Das Aequivalentverhältnis $Mn^{\bullet\bullet}/NH_3$ war ungefähr 1 : 0.05 .)

Die Darstellung von Mn_3O_4 nach Christensen.

Nach Christensen (77) entsteht aus frischgefälltem Braunstein und einer Lösung von Manganchlorid, Ammonsalz und Ammoniak Mn_3O_4. In ihrem Handbuch schreiben Fricke und Hüttig (78), dass es nicht erwiesen sei, dass bei diesen Produkten tatsächlich Mn_3O_4 vorliege. Es könne sich auch nur um ein Gemisch von Mn(II)- und Mn(III)-Hydroxyd handeln. Zur Abklärung dieser Frage wurde der Versuch von Christensen wiederholt.

Versuch 134. Eine stark essigsaure Kaliumpermanganatlösung wurde bei 60° portionenweise mit Manganchloridlösung gefällt. Der Niederschlag wurde gründlich gewaschen und ein Teil davon getrocknet und untersucht. Das Präparat hatte die Zusammensetzung $MnO_{1.89}$ und das Diagramm von $Mn_5O_9 . xH_2O$.

Der nicht getrocknete Teil wurde in warmem Wasser aufgeschlämmt und bei 80-90° in Portionen in eine Manganchloridlösung eingetragen, die mit Ammoniumchlorid und Ammoniak im Ueberschuss versehen war. Die schwarze Farbe der "Braunstein-Aufschlämmung" wurde sofort zimmetbraun. Die Zugabe wurde fortgesetzt bis die Farbaufhellung nicht mehr eintrat. Durch vorsichtiges Zugeben von Manganchloridlösung wurde gerade wieder Aufhellung erreicht.

Die Analyse des isolierten Niederschlages ergab $MnO_{1.339} \cdot 0.06\ H_2O$. Das Diagramm entsprach reinem Mn_3O_4. Die Linien waren etwas verbreitert.

Das auf diesem Weg hergestellte Mn_3O_4 erwies sich als sehr resistent gegenüber einer Oxydation mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd. Das Präparat wurde in 2 n Natronlauge suspendiert und mit Wasserstoffperoxyd versetzt, ohne dass eine Veränderung eintrat.

Ein mehrere Monate unter Luftzutritt in stark alkalischer Suspension aufbewahrtes Präparat hatte eine etwas dunklere Farbe angenommen und zeigte einen Sauerstoffgehalt von 1.38 .

Folgerungen. 1. Die Reaktion nach der Methode von Christensen führt zu Mn_3O_4 .Ein Hydrat scheint sich nicht zu bilden,denn der Wassergehalt war sehr viel niedriger als bei allen andern auf nassem Wege hergestellten Manganoxyden.

2.Die Bildung von Mn_3O_4 erfolgt durch eine Reaktion von festem, drei- oder vierwertigem Manganoxydhydrat mit zweiwertigem Mangan.Die Reaktion tritt nur ein,wenn das zweiwertige Mangan als Ammoniak-Komplex vorliegt.

3. Bei der langsamen Fällung einer peroxydhaltigen Mangansalzlösung mit Ammoniak,bildet sich zuerst ein Manganoxyd schwarzer Farbe.Vermutlich handelt es sich um α-MnOOH,das stets bei Ammoniakunterschuss und niedriger Temperatur entsteht.Durch die bekannte katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd wird nun alles Peroxyd weitgehend zerstört,und das weitere Zugeben von Ammoniak hat die Entstehung von Manganhydroxyd zur Folge,das grösstenteils in gelöster,komplexer Form vorliegen wird.Beim Erwärmen dieser Mischung tritt bei einer bestimmten Temperatur die Reaktion nach Christensen ein.Damit Mn_3O_4 entstehen kann, müssen beide Komponenten bei dieser Temperatur gerade im richtigen Verhältnis zueinander vorhanden sein.Dies war bei Versuch 119 zufälligerweise der Fall.

4. Das Auftreten von Mn_3O_4 bei dem auf Seite 71 beschriebenen Versuch muss auf dieselbe Reaktion zurückgeführt werden. Findet die Oxydation einer Ammonsalz und Ammoniak enthaltenden Lösung bei erhöhter Temperatur statt,so reagiert jedes oxydierte Teilchen sofort mit dem in Lösung befindlichen zweiwertigen Mangan,so dass nur Mn_3O_4 entstehen kann.

5. Die gleiche Reaktion trat in unerwünschter Weise beim Weldonverfahren auf und wurde "rote Charge" genannt.

3. Bildung von γ-Mn_2O_3 .

Weitere Versuche durch langsame Fällung Mn_3O_4 herzustellen schlugen bis jetzt fehl,da es sehr schwer ist,die Zuflussgeschwindigkeit des Ammoniaks und die anschliessende Erwärmung so aufeinander abzustimmen,dass die beiden Komponenten beim Erreichen der Reaktionstemperatur gerade im richtigen Verhältnis zueinander vorliegen.

Versuch 116. Mn^{++} = 0.0047 Mol in 92 ccm.
A.V. = 1 : 1 : 1.2

Die Fällung erfolgte durch Ausfliessenlassen der 14 ccm Ammoniaklösung aus einer 10 ccm - Pipette in zwei Portionen.Sofort nach der erfolgten zweiten Zugabe wurde die Suspension innert 6 Minuten zum Sieden erhitzt.Eine Farbänderung wurde nicht beobachtet.Nach einer Minute Kochen wurde eine Probe entnommen.Der Rest wurde 55 Minuten gekocht.Beide Präparate hatten getrocknet dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Diagramm.

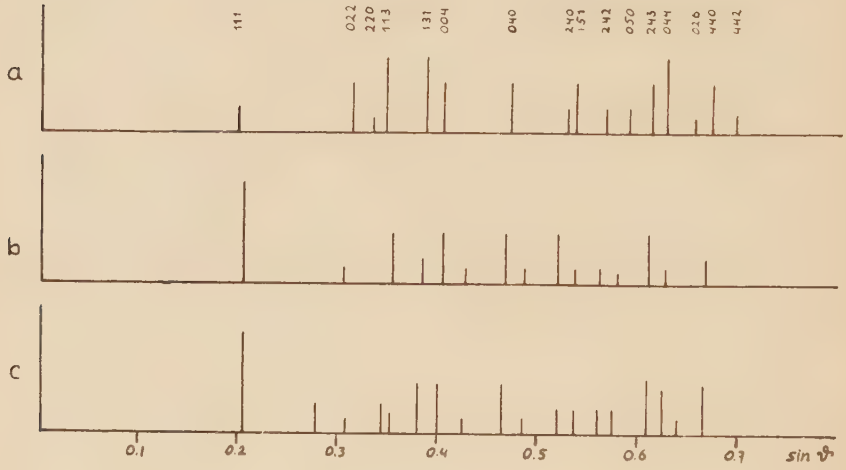
Die Analyse ergab $MnO_{1.497}$ .0.43 H_2O .

Das Diagramm weist eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Mn_3O_4 auf,unterscheidet sich jedoch durch Intensitäts- und Interferenzverschiebungen und durch eine Ausweitung des Gitters.Die strukturelle Aehnlichkeit und die Dreiwertigkeit des Mangans liess vermuten,dass es sich um γ-Mn_2O_3 handelt.Das Diagramm war jedoch mit dem von Dubois (76) für γ-Mn_2O_3 angegebenen Strichdiagramm nicht identisch.

Weitere Versuche führten zu Präparaten,deren Sauerstoffgehalt zwischen Mn_3O_4 und Mn_2O_3 lag.

Nr	A.V.	Mol Mn	NH3 - Zugabe	A	K	MnO_x
120	1:1:1.2	0.0047 in 92 ccm	tropfenweise in 6'	5'	4'	1.452
166	1:3:2	0.0031 in130 ccm	5 Portionen in 1'	6'	4'	1.415

Das Diagramm von Präparat 166 war bis auf das intensive Auftreten der Interferenz (111) mit Mn_3O_4 identisch.
Grosse Aehnlichkeit,aber keine Identität,zeigte das Diagramm von Präparat 120.



Figur 15 .

a Mn_3O_4
b $MnO_{1.5} \cdot 0.4\ H_2O$ (Präp. 116)
c $MnO_{1.452}$ (Präp. 120)

Folgerungen: Das γ-Mn_2O_3 entsteht nach dem gleichen Bildungsmechanismus wie das Mn_3O_4.Die Versuchsbedingungen sind jedoch sehr unübersichtlich und lassen sich nur schwer genau einhalten. Liegt im Moment,da die Temperatur erreicht ist,bei der das höherwertige Manganoxyd mit dem zweiwertigen Mangan reagiert,zu wenig höherwertiges Mangan vor um Mn_2O_3 ,und zu viel um Mn_3O_4 zu bilden,

so entstehen Zwischenstufen.

Die Struktur dieser Zwischenstufen scheint im Wesentlichen mit derjenigen von Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 übereinzustimmen. Die Intensitätsunterschiede und das Auftreten neuer Linien muss auf Unterschiede im Gitteraufbau zurückgeführt werden, die durch den verschieden hohen Sauerstoffgehalt entstehen müssen.

Die Frage nach der Wertigkeit des Mangans in den Oxyden Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 konnte nicht entschieden werden.

4. Die Bildung von α-Mn_2O_3 .

Bei der grossen Empfindlichkeit der Reaktionsvorgänge gegenüber den Versuchsbedingungen war anzunehmen, dass eine Aenderung der Fällungstemperatur einen grossen Einfluss auf die Struktur und Zusammensetzung der Endprodukte haben werde. Der Versuch wurde durchgeführt um festzustellen, dass ein Einfluss vorhanden ist, nicht aber um die Reaktion abzuklären.

Versuch 163. Mn^{++} = 0.0031 Mol in 130 ccm Suspension.

A.V. = 1:3:2

Die wasserstoffperoxydhaltige Mangansulfatlösung wurde unter starkem Rühren rasch erwärmt. Der Temperaturanstieg wurde so gewählt, dass die Mischung innert 5 Minuten zum Sieden kam. Nach 2 Minuten erreichte die Temperatur 55°. Hier wurde die Ammoniaklösung auf einmal zugegeben. Nach weiteren 3 Minuten kam die Mischung zum Sieden und wurde noch 55 Minuten gekocht.

Die Analyse ergab $MnO_{1.534}$.

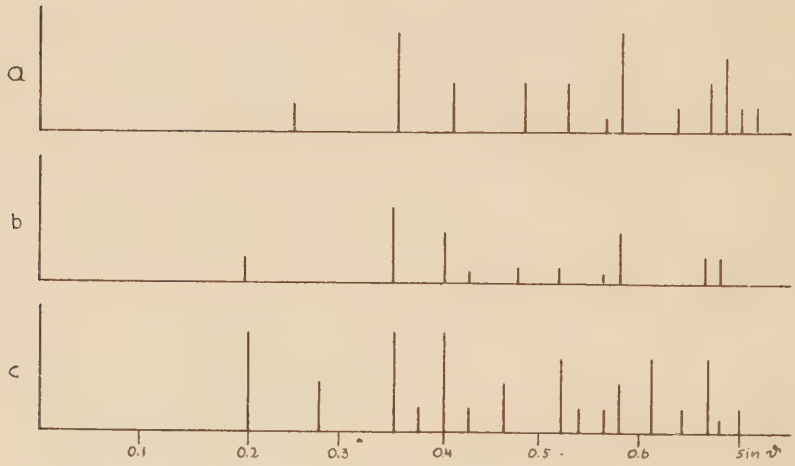
Das Diagramm zeigte eine grosse Aehnlichkeit mit dem cubischen α-Mn_2O_3. (Siehe Strichdiagramm Figur 16). Ueber die Indizierung und die Berechnung der Gitterkonstanten siehe Seite 111).

Als Vergleich werden noch die Versuche unter identischen Bedingungen, aber verschiedener Fällungstemperatur erwähnt:

bei 25° entstand $MnO_{1.6}$ mit dem Diagramm von sauerstoffreichem α-MnOOH.

bei 90° entstand Mn_3O_4 .

Ein Diagramm, das von α-Mn_2O_3 noch mehr abweicht, wurde bei einer Fällung bei 20° erhalten. (A.V. = 1:6:3). Die Zugabe von Ammoniak erfolgte rasch. Sieden wurde nach 6' erreicht und 4' fortgesetzt. Das Präparat hatte die Zusammensetzung $MnO_{1.50}$ (Versuch 61). Diese Struktur konnte nie mehr erhalten werden.



Figur 16 .

a α-Mn_2O_3

b $MnO_{1.530}$ (Nr 163 : Fällung bei 55°)

c $MnO_{1.50}$ (Nr 61 : Fällung bei 20°)

Die Versuche zeigten,dass die Fällungstemperatur einen grossen Einfluss auf das entstehende Produkt ausübt.Interessant ist die Tatsache,dass hier bei relativ niedriger Temperatur das cubische α-Mn_2O_3 erhalten werden kann,das bis jetzt nur auf trockenem Weg bei 250° entstand.

5. Die Bildung von γ-MnOOH.

Zur Fällung wurde bei den folgenden Versuchen nur die Hälfte der theoretisch notwendigen Menge Ammoniak verwendet.Die Versuche wurden noch erweitert,indem auch die unvollständige Fällung mit NaOH untersucht wurde.Für die Versuche wurden folgende Lösungen verwendet : 6.4 ccm $MnSO_4$ 0.97 n
17 ccm H_2O_2 1.10 n
93.6 ccm H_2O

Gefällt wurde mit : 3.7 ccm NH_3 - Lösung 0.84 n,auf 17 ccm verdünnt
oder : 10.5 ccm NaOH 0.294 n ,auf 17 ccm verdünnt.

Das Aequivalentverhältnis betrug 1:3:0.5 .

Die Ammoniaklösung wurde unter starkem Rühren auf einmal aus einem Messzylinder in die Mischung gegossen.Sofort nach dem Eingiessen wurde die dunkelbraunschwarze,sauerstoffentwickelnde Suspension innert 6 Minuten zum Sieden erhitzt und noch 4 Minuten gekocht.Dann wurde heiss filtriert,mit 500 ccm heissem Wasser ausgewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.Das Filtrat enthielt noch Mangan. (Versuch 164).

Die Analyse ergab : $MnO_{1.488}$.

Die röntgenographische Untersuchung . Das Diagramm entsprach in grossen Zügen demjenigen von "Manganit" = γ-MnOOH.Es ist bis auf eine neue Linie identisch mit dem von Dubois für MnOOH angegebenen Diagramm,zeigt aber gegenüber einer Aufnahme von natürlichem Manganit feinere Unterschiede.(Siehe Tabelle Seite 114).

Der analoge Versuch mit Natronlauge als Fällungsmittel führte zu $MnO_{1.492} \cdot 0.74\ H_2O$ mit dem gleichen Diagramm von MnOOH (Nr 168).

Das Eingiessen der Wasserstoffperoxydlösung in die mit einem NaOH - Unterschuss gefällte Mangansulfatlösung hatte dasselbe Oxydationsprodukt zur Folge.Bei Versuch 170 wurde das Mangansulfat unter Einleiten von Stickstoff momentan gefällt. 15 Sekunden später wurde die Peroxydlösung zugegeben und anschliessend sofort erhitzt.Die Analyse ergab $MnO_{1.466} \cdot 0.8\ H_2O$.

Als Ergebnis kann festgehalten werden,dass bei der Fällung mit Ammoniak- oder Natronlaugeunterschuss und anschliessender rascher Erwärmung γ-MnOOH entsteht.

6. Die Bildung von α-MnOOH.

Die Struktur von α-MnOOH wurde nur bei Präparaten festgestellt, deren Sauerstoffgehalt etwas über 1.5 lag.Das Diagramm des reinen α-MnOOH konnte bis zu einem Sauerstoffgehalt 1.56 beobachtet werden.Bei höherem Sauerstoffgehalt löschten einige charakteristische Linien aus.Diese sauerstoffreiche Form wurde mit (α-MnOOH) bezeichnet.

a) Fällung aus ammonsalzhaltiger Lösung.

Versuch 165. A.V. = 1:3:2 $Mn^{\cdot\cdot}$ = 0.0031 Mol in 130 ccm. Vor der Fällung wurden der Lösung 3 g Ammonsulfat zugesetzt,das heisst,auf ein Mn kamen 7 $NH_4^{\cdot}$ .Das pH wurde zu 8.6 berechnet. Sofort nach der momentanen Fällung wurde innert 6 Minuten zum Sieden erhitzt und 4 Minuten gekocht.Die Analyse ergab $MnO_{1.515}$. Das Diagramm zeigte die Linien von reinem α-MnOOH .

b) Fällung mit sehr wenig Ammoniaküberschuss (Versuche 117&118). Die Fällung erfolgte durch Ausfliessenlassen von 14 ccm NH_3 aus einer Pipette.

A.V. = 1:1:1.2 Mn^{++} = 0.0047 Mol in 92 ccm Suspension.

Nr	Fällung	MnO_x	H_2O	Diagramm
118	Die Fällung blieb bei 20° 1 h 35' stehen	1.538	0.57	α-MnOOH,rein schlecht kristallisiert
117a	Die Fällung wurde langsam erwärmt(inlh = 80°)	1.52	0.54	α-MnOOH ,rein Höhere Ordnungen fehlen
117b	Die langsam erwärmte Suspension wurde 45' gekocht.	1.557	0.47	α-MnOOH rein gut kristallisiert

Die röntgenographische Untersuchung zeigt,dass bei langsamer Erwärmung das gleiche Produkt entstand wie wenn überhaupt nicht erwärmt wurde.Durch längeres Kochen wurde nur eine bessere Kristallisation erreicht.

Dass die Geschwindigkeit,mit der die Suspension nach der Fällung erhitzt wird,für das entstehende Produkt von ausschlaggebender Bedeutung sein kann,geht aus dem Seite 79 beschriebenen Versuch 116 hervor.Dort erfolgte die Fällung genau gleich wie hier,wurde jedoch sofort innert 6 Minuten zum Sieden erhitzt.Dabei entstand γ-Mn_2O_3 .

c) Weitere Herstellungsmöglichkeiten für α-MnOOH .

Die wichtigsten Daten der beiden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr	A.V.	Fällung	Erwärmung	MnO_x	H_2O
84	1:5:3	tropfenweise	in 6' Sieden	1.545	0.48
92	1:0.75:2	sehr rasch	in 7' Sieden	1.558	0.62

Beide Diagramme zeigten die Linien von α-MnOOH,wobei jedoch die bei sauerstoffreichem α-MnOOH fehlenden Linien nur noch schwach

auftreten.Bei $MnO_{1.55-1.56}$ scheint die Grenze zu liegen,bis zu der das α-MnOOH ohne Aenderung des Gitters Sauerstoff aufnehmen kann.

Aus beiden Versuchen geht ferner deutlich hervor,dass die Zusammensetzung und die Struktur nicht nur von einem Faktor der Versuchsbedingungen abhängig ist,sondern von der Kombination aller Variationsmöglichkeiten.

Bei Versuch 84 wurde tropfenweise gefällt.Wie oben ausgeführt wurde,sollte in diesem Fall Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 entstehen.Liegt nun aber ein grosser Peroxydüberschuss vor und ist dazu die Ammoniakkonzentration gross,so besteht die Möglichkeit,dass sich gleichwohl ein etwas mehr als dreiwertiges Oxyd bilden kann.

Die grosse Ammoniakkonzentration bei Versuch 92 sollte zu (α-MnOOH) oder sogar zu Mn_5O_9 führen.Da aber zu wenig Peroxyd vorhanden war um diese Stufen zu erreichen,kam die Oxydation schon früher,etwas über der dreiwertigen Stufe zum Stillstand.

An diesem Beispiel konnte auch die von Carnot erwähnte Erscheinung beobachtet werden,dass das Präparat mehr Sauerstoff enthalten kann,als ihm durch Peroxyd zugeführt wurde.Dies ist fast immer der Fall,wenn nur wenig Peroxyd verwendet wird und der gelöste Luftsauerstoff vom entstehenden Präparat aufgenommen wird.

d) Fällungen mit einem grösseren Ammoniak-Ueberschuss.

Verschiedene Versuche führten zu dem Ergebnis,dass bei der Fällung mit einem grösseren Ammoniaküberschuss nur dann ein α-MnOOH mit Sauerstoffüberschuss entsteht,wenn die Suspension unmittelbar nach der Fällung sehr rasch erwärmt wird.Eine Voraussage des entstehenden Produktes konnte jedoch in diesem Fall nie mit Sicherheit gemacht werden,da die Oxydation leicht eine zu hohe Stufe

erreichen kann, wobei Mn_5O_9 oder ein Gemisch von (α-MnOOH) + Mn_5O_9 entsteht.

Nach der folgenden Methode wurden wiederholt Präparate mit dem Diagramm von (α-MnOOH) erhalten :

Die Ausgangslösung enthielt : 6.4 ccm $MnSO_4$ 0.97 n
20.0 ccm H_2O_2 1.1 n
90.0 ccm H_2O .

Die Fällung erfolgte durch momentanes Zugeben von 20 ccm 0.840 n Ammoniaklösung bei 20°. Sofort nach der Fällung wurde die Suspension innert 3½ Minuten zum Sieden erhitzt und noch 4 Minuten gekocht. Die Analyse ergab $MnO_{1.61}$. 0.70 H_2O .

Die folgende Tabelle enthält die Daten von zwei weiteren Versuchen.

Nr	A.V.	Mn^{++}	Fällung t	MnO_x	H_2O
95	1:1.5:2	0.002 in 210 ccm	4 Sekunden 7'	1.60	0.66
174	1:3:4	0.0031 in 130 ccm	momentan 6'	1.588	0.78

7. Die Bildung von $Mn_5O_9.xH_2O$.

a) Fällungen mit einem grösseren Ammoniaküberschuss.

Die Peroxydmethode führte stets zu dieser Verbindung, wenn die Suspension nach der Fällung einige Zeit ohne Erwärmung stehen blieb. Ein nachträgliches Erhitzen der Suspension hatte eine bessere Ausbildung der Kristalle zur Folge.

Versuch 174. A.V. = 1:3:4 .

Die Ausgangslösung enthielt : 6.4 ccm $MnSO_4$ 0.97 n
17.0 ccm H_2O_2 1.1 n
93.0 ccm H_2O .

Die Fällung erfolgte durch momentanes Zugeben von 30 ccm 0.840 n Ammoniaklösung bei 20° . Dabei stieg die Temperatur sofort auf 22° . Die Suspension blieb unter ständigem Rühren während einer Stunde auf 20°, wurde dann innert 5 Minuten zum Sieden erhitzt und 30 Minuten gekocht.

Die Analyse ergab $MnO_{1.783} \cdot 0.935\ H_2O$.

Weitere Versuche zeigten,dass es nicht unbedingt notwendig ist die Suspension zu kochen um relativ gut kristallisierte Verbindungen zu erhalten.Andrerseits konnten sehr schlecht kristallisierte Verbindungen aus Suspensionen erhalten werden,die gekocht worden waren.Ferner entstand das $Mn_5O_9.xH_2O$ auch aus Fällungen, die sofort nach der Zugabe des Ammoniaks erwärmt wurden.
Die Tabelle gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsdaten.

Nr	A.V.	Darstellung	MnO_x	H_2O
174	1:3:4	1 h bei 20°,30-Minuten kochen	1.783	0.935
111	1:2:2	sofort erhitzt in 8' Sieden	1.80	1.53
107	1:1.6:2	2 h bei 20°.Nicht erwärmt.	1.74	1.045
87	1:5:3	sofort erhitzt in 8' Sieden	1.74	1.4

b) Fällung mit NaOH-Ueberschuss.

Versuch 167. A.V. = 1:3:2 .

Die Ausgangslösung enthielt : 6.4 ccm $MnSO_4$ 0.97 n
17.0 ccm H_2O_2 1.1 n
67 ccm H_2O.

Gefällt wurde mit 42.5 ccm NaOH 0.294 n durch momentanes Eingiessen unter starkem Rühren bei 20°.Sofort nach der Fällung wurde die Suspension innert 5 Minuten zum Sieden erhitzt und weitere 5 Minuten gekocht.Die Analyse des drei Tage im Vakuum über P_2O_5 getrockneten Präparates ergab $MnO_{1.824} \cdot 1.56\ H_2O$.

c) Andere Darstellungsmethoden.

Die Struktur von $Mn_5O_9.xH_2O$ scheint sich leicht bei andern Darstellungsverfahren sogenannter "künstlicher Braunsteine" primär zu bilden.Hier wurden nur einige wenige der sehr zahlreichen in

der Literatur beschriebenen Verfahren ausgeführt.

$KMnO_4 + H_2O_2$ (Versuch 169).

Wenn bei 20° eine Permanganatlösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt wird, so wird die Fällung vollkommen amorph und lässt sich nicht filtrieren. Ein Teilgeht kolloid durch das Glasfilter. Deshalb wurde versucht besser kristallisiertes Material durch Fällen bei 85° zu erhalten. Nach beendeter Zugabe der Peroxydlösung wurde die Suspension gekocht. Erst nach zweistündigem Erhitzen liess sich der Niederschlag filtrieren. Die Analyse ergab $MnO_{1.815} \cdot 1.66\ H_2O$.

Das Diagramm zeigte die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$. (Die Linien hoben sich nur schwach von der starken Untergrundschwärzung ab.)

$KMnO_4 + MnCl_2$ in essigsaurer Lösung. (Versuch 133).

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Christensen (77). 7.9 gr $KMnO_4$ wurden in 150 ccm Wasser gelöst und reichlich mit Essigsäure versetzt. Unter Rühren wurde bei 60° eine Lösung von 20 gr $MnCl_2.4\ H_2O$ in 200 ccm H_2O portionenweise zugegeben. Die Analyse ergab $MnO_{1.89} \cdot 1.3\ H_2O$.

$MnCl_2 + NH_3$ + Bromwasser (Versuch 141).

Eine Manganchloridlösung wurde mit einem Ammoniaküberschuss bei 20° unter starkem Rühren gefällt und Bromwasser zugegeben. Der Niederschlag war schleimig und liess sich nicht filtrieren. Die Suspension wurde deshalb erst nach acht-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur filtriert. Eine Analyse wurde nicht gemacht. Das Diagramm zeigte sehr schlecht kristallisiertes $Mn_5O_9.xH_2O$.

Versuch 101. In eine Lösung von sehr viel überschüssigem Ammoniak und sehr viel Peroxyd wurde unter Umschütteln eine Mangansulfat-

lösung eingetropft. 25 Minuten nach Beginn der Fällung wurde kalt filtriert und mit heissem Wasser gewaschen.(A.V. = 1:57:17.5). Auf dem Röntgendiagramm erschienen die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$ erst nach einstündigem Erhitzen der Suspension.

8. Gemische von α-MnOOH und $Mn_5O_9.xH_2O$.

a) Entstehung.

Weitaus am häufigsten wurde bei der Fällung der peroxydhaltigen Mangansalzlösung mit Ammoniaküberschuss eine Mischung der beiden Verbindungen beobachtet,wenn sofort nach der Ammoniakzugabe erwärmt wurde.Die Versuche,bei denen das Gemisch erhalten wurde,sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Nr	MnO_x	A.V.	Kochen nach	Kochzeit	Fällung
161	1.60	1:3:2	5½ Min.	4 Min.	rasch
115	1.64	1:2.7:2.3	8 "	40 "	aus Pipette
112	1.65	1:2.7:2.3	9 "	4 "	aus Pipette
162	1.66	1:3:2	11 "	4 "	rasch
160	1.70	1:3:2	6 "	4 "	rasch
176 I	-	1:3:4	6 "	4 "	rasch
176 II	-	1:3:4	6 "	30 "	rasch
177	-	1:3.5:4	5½ "	4 "	rasch

Der Sauerstoffgehalt der Gemische lag zwischen 1.60 und 1.70 . Die Diagramme der Präparate mit dem niedrigeren Sauerstoffgehalt zeigten die Linien von Mn_5O_9 nur sehr schwach,und umgekehrt traten die α-MnOOH - Interferenzen bei den Präparaten mit höherem Sauerstoffgehalt stark zurück.

Es bestehen nun zwei Möglichkeiten zur Deutung der Diagramme :

1. Die Präparate enthalten zwei verschiedene Verbindungen und Kristallarten nebeneinander.Je mehr Mn_5O_9 vorhanden ist,umso höher ist der mittlere Sauerstoffgehalt.

2. Die Diagramme kommen einer Verbindung zu und stellen Uebergänge zwischen α-MnOOH und Mn_5O_9 dar, ähnlich wie sie zwischen $Mn(OH)_2$ und β-MnOOH festgestellt werden konnten.

Die Frage wurde mit Hilfe der folgenden Versuche entschieden.

b) Kochversuche.

Es war zu erwarten, dass sich zwei verschiedene Verbindungen dem gleichen, milden Eingriff gegenüber verschieden verhalten.

1. Kochen mit H_2O. Das Ausgangsmaterial $MnO_{1.70}$ (Präparat 160) wurde nach dem Auswaschen in Wasser aufgeschlämmt, 14 Stunden am Rückflusskühler gekocht und anschliessend filtriert.

Das Filtrat enthielt etwas NH_4^+-Ionen. Mangan konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Analyse ergab $MnO_{1.664} \cdot 0.93\ H_2O$. Das Präparat verlor also beim Kochen etwas aktiven Sauerstoff, eine Beobachtung, die auch bei andern Versuchen gemacht werden konnte.

Das Diagramm: Die Linien von $Mn_5O_9 . xH_2O$ waren verschwunden, die von α-MnOOH waren noch vorhanden. Drei neue, sehr schwach auftretende Linien konnten dem γ-MnO_2 zugeordnet werden.

Wie im folgenden Kapitel ausgeführt wird, lagert sich $Mn_5O_9 . xH_2O$ bei längerem Kochen zu γ-MnO_2 um.

Damit war erwiesen, dass die Diagramme α-MnOOH + $Mn_5O_9 . xH_2O$ nicht einem Uebergangstyp, sondern Gemischen zweier verschiedener Verbindungen zuzuschreiben sind.

2. Kochen mit NaOH. Nachdem festgestellt werden konnte, dass aus der Peroxyd-Oxydation ein Gemisch von α-MnOOH und $Mn_5O_9 . xH_2O$ hervorgehen kann, stellte sich die Frage nach der Entstehung von $Mn_5O_9 . xH_2O$:

I. besteht die Möglichkeit, dass es durch Oxydation aus α-MnOOH hervorgeht.

II. können die beiden Oxyde nebeneinander aus einem vorläufig noch unbekannten Zwischenoxyd entstehen.

Da vermutet wurde,dass das $Mn_5O_9.xH_2O$ eine Art Manganit darstellt (siehe folgendes Kapitel),wurde versucht,durch Kochen mit Natronlauge mehr Alkali in das Gemisch der beiden Verbindungen einzuführen,wobei das α-MnOOH in $Mn_5O_9.xH_2O$ übergehen sollte.
Das Ausgangsmaterial (Präparat 160) wurde 30 Stunden mit 0.29 n NaOH am Rückflusskühler gekocht.Auf dem Diagramm erschienen die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$ deutlich verstärkt und die von α-MnOOH geschwächt.
Eine vollständige Ueberführung von α-MnOOH in $Mn_5O_9.xH_2O$ gelang jedoch auf diesem Wege nicht.Wahrscheinlich gelingt die Umwandlung nur,wenn gleichzeitig oxydiert wird,da die Verbindung $Mn_5O_9.xH_2O$ erst bei einem Sauerstoffgehalt über 1.7 auftritt.Die Luft hatte durch das relativ enge Rohr des Rückflusskühlers nur beschränkten Zutritt.
In einem weiteren Versuch wurde dasselbe Ausgangsmaterial 8 Tage mit 0.3 n Natronlauge gekocht.Aus dem dunkelbraunen Pulver entstand ein gelbes,sehr dichtes Pulver,dessen Diagramm auf eine neue,komplizierte Struktur hindeutet.

3. Kochen mit Essigsäure. Auch bei diesem Versuch wurde versucht, die eine Komponente der Mischung zu einer Umlagerung zu bringen. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure sollte der basische Anteil der Verbindung $Mn_5O_9.xH_2O$ herausgelöst werden (in diesem Fall NH_4^+), wobei sich die Struktur umlagern müsste.Diese Auffassung erwies sich als unrichtig.
Als Ausgangsmaterial wurde wieder $MnO_{1.70}$ (Präparat 160) verwendet. Ein kurzes Erhitzen mit verdünnter Essigsäure hatte keine Veränderung zur Folge.
Ein weiterer Ansatz wurde 14 Stunden mit verdünnter Essigsäure gekocht.Das Filtrat enthielt Mangan- und Ammoniumionen.

Die Analyse ergab $MnO_{1.89} \cdot 0.6\ H_2O$,also eine Zunahme des aktiven Sauerstoffs.

Die röntgenographische Untersuchung ergab,dass γ-MnO_2 entstanden ist.Auf dem Diagramm waren neben den bekannten γ-MnO_2 - Linien noch weitere Linien vorhanden,die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.Sicher waren jedoch α-MnOOH und $Mn_5O_9.xH_2O$ vollständig verschwunden.

Der Grund der Umwandlung scheint in einer Hydrolyse des α-MnOOH und in einem Herauslösen derbasischen Anteile aus $Mn_5O_9.xH_2O$ zu suchen zu sein.

Ergebnis der Kochversuche.

1. Die Präparate,deren Diagramm die Linien von α-MnOOH und $Mn_5O_9.xH_2O$ aufweisen,sind Gemische der beiden Substanzen.
2. Durch Kochen mit Essigsäure entsteht γ-MnO_2 .
3. Kochen mit H_2O bewirkt,dass nur der $Mn_5O_9.xH_2O$ - Anteil zu γ-MnO_2 umgelagert wird.
4. Kochen mit NaOH hat eine Verschiebung in Richtung $Mn_5O_9.xH_2O$ zur Folge.

9. Zusammenfassung.

I. Die Versuchsbedingungen bestimmen weitgehend den Verlauf und das Ende der Oxydation.Der Einfluss der verschiedenen äusseren Faktoren kann wie folgt umschrieben werden.

a) Die Fällungsgeschwindigkeit wirkt entscheidend auf die Vorgänge,da bei langsamer Ammoniakzugabe die Möglichkeit besteht, dass in der Suspension ein höherwertiges Manganoxyd entsteht,das beim Erwärmen mit zweiwertigem Mangan unter Bildung von Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 reagiert.

b) Das Erwärmen der Suspension nach der Fällung hat verschiedene Folgen :

1.Die Oxydation braucht nach der Fällung einige Minuten bis sie vollständig abgelaufen ist.Durch eine sofortige Erwärmung wird die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch die entstandenen Manganoxyde beschleunigt,so dass die Oxydation bei einer bestimmten Temperatur infolge Sauerstoffmangel vorzeitig abgebrochen wird.

2. Das Endprodukt der Oxydation ohne Erwärmung der Suspension ist in Gegenwart eines Ammoniak- oder Alkaliüberschusses stets $Mn_5O_9.xH_2O$ .Es ist wahrscheinlich,dass diese Verbindung nicht aus α-MnOOH hervorgeht,da sich einmal gebildetes α-MnOOH nur schwer weiteroxydieren lässt.Deshalb muss vorläufig ein instabiles Zwischenprodukt unbekannter Konstitution angenommen werden.Durch die Erwärmung kann das Zwischenprodukt in das stabile α-MnOOH übergehen,womit die Oxydation praktisch abgebrochen wird.

3.Bei langsam erfolgter Fällung ermöglicht die Erwärmung der Suspension die Bildung von Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 .

c) Das Kochen der Suspension. Verschiedene spezielle Versuche ergaben,dass eine Kochzeit bis zu einer Stunde auf den Strukturtyp und die Zusammensetzung der Verbindungen keinen Einfluss hat. Es wurde nur eine Verbesserung des kristallinen Zustandes erreicht. Mehrstündiges Kochen kann Umlagerungen zur Folge haben.

d) Die Art der Trocknung hatte in struktureller Hinsicht auf keine der Verbindungen einen Einfluss.Zur Prüfung wurden verschiedene Präparate folgenden Trocknungsverfahren unterworfen:

1.auf Tonteller abgepresst und an der Luft getrocknet.

2. im Exsikkator über $CaCl_2$.

3. im Wasserstrahlvakuum über P_2O_5 .

4. im Hochvakuum über P_2O_5 .

Die Präparate unterschieden sich nur in ihrem Wassergehalt.

e) Der Einfluss der Peroxydkonzentration war innerhalb 1 - 4 Aequivalenten gering. Bei der Fällung mit NaOH- oder NH_3 - Unterschuss führt die Oxydation auch bei Anwesenheit der vierfachen Menge Peroxyd nur bis zu der dreiwertigen Stufe.
Bei der Fällung mit NH_3 - Ueberschuss ohne Erwärmung entsteht ungeachtet der Peroxydkonzentration ein Endprodukt, dessen Sauerstoffgehalt nur von der Ammoniakkonzentration abhängig ist.
Eine Rolle scheint die Peroxydkonzentration bei der langsamen Fällung, sowie bei der raschen Fällung mit NH_3-Ueberschuss und anschliessender Erwärmung zu spielen, indem der Sauerstoffgehalt des Reaktionsproduktes mit steigender Peroxydkonzentration zunimmt.

II. Die Struktur der Endprodukte ist weitgehend durch den Sauerstoffgehalt bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die Existenzgebiete der als Endprodukte beständigen Manganoxyde wieder, die mit Hilfe der Peroxyd-Oxydation bei rascher Fällung bei 20° erhalten werden konnten.

Sauerstoffgehalt	Struktur
1.47 - 1.49	γ-MnOOH
1.51 - 1.56	α-MnOOH rein
1.58 - 1.60	α-MnOOH (sauerstoffreich)
1.60 - 1.70	α-MnOOH + $Mn_5O_9.xH_2O$
1.70 - 1.9	$Mn_5O_9.xH_2O$

Bemerkungen zu den von Dubois angegebenen Bedingungen zur Darstellung von $Mn_2O_3.xH_2O$. Die Versuche zeigten, dass in Gegenwart eines NH_3-Ueberschusses stets ein Oxyd mit mehr als dreiwertigem Mangan entsteht. Das Ergebnis steht in Einklang mit der von Dubois selbst experimentell festgestellten Abhängigkeit des Oxydationsgrades vom pH (siehe Seite 29). Denn in Gegenwart eines Ammoniak-

überschusses wird das pH alkalisch und das Endprodukt muss einen Sauerstoffgehalt über 1.5 aufweisen.Dubois macht über die Fällungsbedingungen keine genauen Angaben,so dass die Verschiedenheit der Versuchsresultate nicht erklärt werden kann.Es besteht aber die Möglichkeit,dass das genau dreiwertige Endprodukt bei Dubois und bei Gorgeu infolge sekundärer Reaktion bei langsamer Fällung entstand.

Da durch das Erhitzen der vollständige Reaktionsablauf unterbrochen wird,eignet sich diese Methode zur Herstellung definierter Manganoxydpräparate nicht.

VI. Braunsteine und Manganite .

1) Zusammenstellung des bekannten Tatsachenmaterials.

Sowohl bei natürlichen wie auch bei künstlich hergestellten Braunsteinen konnten verschiedene Strukturen festgestellt werden (siehe Seite 9 u.f.).

Herstellung der bekannten Mangandioxyde.

α-MnO_2 . Nach Dubois entsteht diese Substanz durch folgende Reaktionen : 1.Zersetzung von Permangansäure.

2. $KMnO_4 + H_2O_2$.

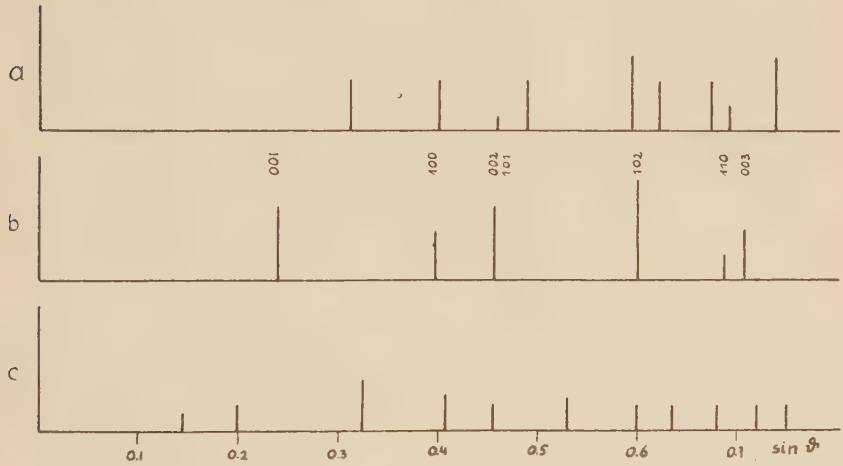
3. $KMnO_4$ + Mangansalzlösung.

Die primären Produkte sind nach Dubois alle schlecht kristallisiert. Das α-MnO_2 entsteht nach längerem Erhitzen auf 100^o .Genauere Angaben,ob trocken erhitzt oder in der Suspension gekocht wurde, fehlen.Auch wird das schlechtkristallisierte Primäroxyd nirgends beschrieben.

γ-MnO_2. 1. Nach Glemser entsteht es durch langsame Fällung einer mit viel Kaliumnitrat versehenen Mangansulfatlösung durch Permanganat bei 100° .Das Präparat wurde 2 Tage bei 60° getrocknet. 2. Dubois erhielt ein $MnO_{1.88}$ durch Zugabe von Permanganat zu einer Mangansulfatlösung.Das Produkt war schlecht kristallisiert und wurde längere Zeit auf 100° erhitzt.
3. Dubois erhitzte α-MnO_2 ,das in einen Schenkel eines Λ-förmigen Gefässes gebracht wurde auf 400° und erhielt dabei ein Produkt,das dieselbe Struktur hatte wie das $MnO_{1.88}$.
$MnO_{1.88}$ und γ-MnO_2 sind identisch.

β-MnO_2 = Pyrolusit . Diese Form entsteht bei der Oxydation von Mangansalz mit Ammoniumpersulfat (Glemser,45).

In der Figur 17 sind die Strichdiagramme der nach diesen Vorschriften hergestellten Präparate wiedergegeben.



Figur 17 .

a β-MnO_2 b γ-MnO_2 c α-MnO_2

Die immer wieder in der Literatur anzutreffende Behauptung oder Vermutung,dass bei der Fällung von MnO_2 auf nassem Weg Manganomanganite entstehen,wurde mit modernen Methoden noch nie nachgeprüft.Bekannt ist,dass auf nassem Weg in den weitaus häufigsten Fällen ein "Mangandioxyd" entsteht,das unrein ist und ein Sauerstoffdefizit aufweist.Diese Tatsache wurde auf die Bildung von Manganomanganiten zurückgeführt.Bei der Titration von Mangansalzlösungen mit Permanganat wird der störende Einfluss der Manganitbildung durch Zinksalz-Zusatz behoben.Dabei bilden sich Zinkmanganite und alles Mangan liegt im vierwertigen Zustand vor.
Beim Weldon-Verfahren wurden Ca-Monomanganite und -Dimanganite festgestellt (79).
Eine eingehende Arbeit über Fremdmetall-Manganite,ihre Herstellung und Zusammensetzung stammt von Sarkar und Dhar (80) .Die Verfasser stellten die Manganite durch Fällung einer fremdmetallsalzhaltigen Mangansalzlösung mit Permanganat her.Die isolierten Manganite unterschieden sich je nach der Art des Fremdmetalles charakteristisch in ihrer Farbe und Zusammensetzung.
Von verschiedenen Autoren wurden die Manganite nicht als eine chemische Verbindung aufgefasst,sondern als eine Adsorptionserscheinung,während die ältere Literatur eine rein chemische Bindung der Fremdmetalle annimmt (siehe auch Seite 3).

2) Manganite nach Sarkar und Dhar,und ihr Vergleich mit $Mn_5O_9.xH_2O$.

Die Vorschrift der Autoren wurde im allgemeinen genau befolgt.Die Niederschläge wurden hier im Vakuum über P_2O_5 getrocknet,während Sarkar und Dhar nur luftgetrocknete Substanzen untersuchten.Der Wassergehalt der nach beiden Methoden getrockneten Substanzen zeigte jedoch keine grossen Unterschiede.Vergleichende Röntgenaufnahmen ergaben,dass der Wassergehalt innerhalb dieser Grenzen auf die Struktur keinen Einfluss hatte.

Ca-Manganit. (Versuch 138).

Die Lösung enthielt : 2.0 ccm $MnCl_2$ 0.83 m
25.0 ccm $CaCl_2$ 1.4 m .

Das Molverhältnis betrug Mn : Ca = 1 : 21 .

In die siedende Lösung wurde Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung eingetropft,dann noch 5 Minuten gekocht,filtriert, mit 500 ccm heissem Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Die Analyse von Sarkar und Dhar ergab $CaO.7MnO_2.14\ H_2O$.

Das Röntgendiagramm zeigte die Linien von reinem $Mn_5O_9.xH_2O$.

Al-Manganit (Versuch 142).

Die Lösung enthielt : 2 ccm $MnCl_2$ 0.83 m
35 ccm $AlCl_3$ 1.0 m .

Das Molverhältnis betrug Mn : Al = 1 : 21 .

Die Mischung wurde in der Siedehitze tropfenweise mit einer Permanganatlösung versetzt.

Das Diagramm zeigte die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$.Der Niederschlag war jedoch sehr schlecht kristallisiert.Nach Sarkar und Dhar enthält dieser Niederschlag nur sehr wenig Aluminium,und sie konnten ihm keine einfache Formel zuschreiben.Nach ihrer Analyse kommen auf ein Al 18 Mangan.

In der folgenden Tabelle sind die weiteren Manganite,die alle nach derselben Methode hergestellt wurden,zusammengestellt.

Fremdmetall	Molverhältnis	Formel nach S.+D.	Farbe
Zn	1 :20	-	schwarzbraun
Cu	1 : 10	$2CuO.9MnO_2.14\text{-}18H_2O$	dunkelrotbraun
Mg	1 : 10	-	Violett bis rotbr'n
Fe	1 : 10	-	oliv-gelb

Alle Präparate waren mehr oder weniger gut kristallisiert und zeigten das Diagramm von $Mn_5O_9.xH_2O$.

3) Herstellung von Manganiten durch Oxydation von Al- und Fe(III)--Mn(II) - Doppelhydroxyd.

Bei der Untersuchung der Doppelhydroxyde zwei- und dreiwertiger Metalle (Feitknecht,68) wurden auch die Doppelhydroxyde von Al und Fe(III) mit Mn(II) hergestellt.Der weitere Zusammenhang dieser Doppelhydroxyde ist in der erwähnten Arbeit von Feitknecht beschrieben.Hier soll nur die Herstellung und die Oxydation der Doppelhydroxyde besprochen werden.

Darstellung der Doppelhydroxyde. Unter Einleiten von Stickstoff wurde die Aluminiumchlorid und Mangannitrat enthaltende Lösung mit 10% NaOH-Ueberschuss gefällt.Die Fällungszeit betrug 5 Minuten. Es wurde versucht,den Niederschlag nach der früher beschriebenen Methode zu isolieren.Dies erwies sich jedoch als ungeeignet,da sich das Doppelhydroxyd nur sehr schwer filtrieren liess und dabei äusserst empfindlich auf Luftsauerstoff reagierte.Es erwies sich als notwendig,alle verwendeten Glasgefässe und Rohrleitungen durch Wasserdampf von der am Glas adsorbierten Luft zu befreien.Eine leichte Bräunung der Präparate konnte auch durch diese Massnahmen nicht verhindert werden.

Ein Versuch,das Präparat durch Dekantieren zu waschen,misslang, da der Niederschlag bei der dritten Zugabe von Wasser infolge Peptisation vollständig in Lösung ging.Ein weiteres Präparat wurde unter Stickstoff zentrifugiert,peptisierte aber nach dem Abgiessen schon bei der ersten Wasserzugabe.

Ein weisser Niederschlag konnte schliesslich dadurch erhalten werden,dass der zentrifugierte Niederschlag mit Aceton aufgeschlämmt wurde.Diese Suspension wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.Das weisse Präparat war jedoch sicher nicht ganz frei von Salzen.

Noch empfindlicher auf Sauerstoff war das Fe(III)-Mn(II)--Doppelhydroxyd.Es hatte aber den Vorteil,dass es besser filtriert werden konnte.

Die Oxydation der Doppelhydroxyde.

Qualitativer Versuch.

1.Eine Lösung,die $Al^{...}$ und $Mn^{..}$ im Verhältnis 1:4 enthielt, wurde mit NaOH gefällt und unter Luftzutritt geschüttelt.

2.In gleicher Weise wurde eine Lösung,die nur $Mn^{..}$ enthielt, gefällt und geschüttelt.

Ergebnis: Nr.1. wurde sofort intensiv schwarz und sedimentierte sofort.

Nr.2. wurde zuerst hellbraun,später dunkelbraun.Auch nach langem Schütteln wurde der Niederschlag nie schwarz und sedimentierte bedeutend langsamer als 1.

Quantitativer Versuch.

Die Lösung der beiden Salze Al : Mn = 1:4 wurde mit 110% NaOH unter Einleiten von Sauerstoff gefällt.Der sofort schwarz werdende Niederschlag wurde 45 Minuten oxydiert.Nach der Verdrängung des Sauerstoffs durch Stickstoff wurde die Suspension direkt titriert. Ein analog hergestelltes Präparat wurde isoliert und röntgenographisch untersucht.

Ergebnis:Das Mangan wurde in die Stufe $MnO_{1.735}$ übergeführt.Das Diagramm zeigte dieselben Linien wie $Mn_5O_9.xH_2O$. Ein analoger Versuch mit Fe-Mn-Doppelhydroxyd ergab genau dasselbe Resultat.

Das oxydierte Al-Mn-Doppelhydroxyd zeigte in der c-Richtung eine geringe Kontraktion des Gitters.(Präparat 48c).

Deutung der Ergebnisse : Die grosse Sauerstoffempfindlichkeit ist vor allem eine Folge der feineren Verteilung des Manganhydroxyds durch das Aluminiumhydroxyd.Auch das Doppelhydroxyd wird infolge seiner strukturellen Eigenschaften leichter oxydierbar sein, als reines Hydroxyd.

Die Gegenwart eines Fremdmetallhydroxyds bei der Oxydation von Manganhydroxyd hat zur Folge,dass sich das Oxydationsprodukt des Manganhydroxyds infolge seines sauren Charakters mit dem Fremdmetallhydroxyd zu Fremdmetallmanganiten verbindet.

4) Langsame Fällung von fremdmetallsalzhaltiger Mangansalzlösung mit Permanganat.

Bei der Bestimmung des Mangans nach Volhard-Wolff wird die schwach saure Mangansalzlösung mit Zinkoxyd versetzt und bei 80° rasch mit Permanganat titriert.Dabei soll alles Mangan in der vierwertigen Stufe als Zinkmanganit wechselnder Zusammensetzung erscheinen. Der Niederschlag hat die Struktur von $Mn_5O_9 . xH_2O$.

Die langsame Fällung führte indessen zu einem Präparat,dessen Diagramm dem γ-MnO_2 entsprach,wobei kleine Abweichungen einer fehlgeordneten Struktur zugeschrieben werden konnten.

Die Versuchsbedingungen lauteten : 64 ccm $MnSO_4$ (0.1864 n) wurden mit 1 gr ZnO und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt,so dass ZnO im Ueberschuss blieb.Die Permanganatlösung wurde bei 80° sehr langsam zugetropft.Die bleibende Rotfärbung trat nach einer Stunde ein.

Ein Cu-Manganit wurde nach der Methode von Sarkar und Dhar hergestellt.Die Fällung erfolgte sehr langsam und dauerte 45 Minuten. Die Farbe war dieselbe wie bei dem rasch gefällten Cu-Manganit, und das Präparat enthielt beträchtliche Mengen Kupfer.

Das Diagramm zeigte jedoch nur die Linien von fehlgeordnetem γ-MnO_2 .

5) Umwandlungen der Manganite beim Erhitzen mit Säure oder Wasser.

A. Fremdmetallmanganite.

Die nach Sarkar und Dhar hergestellten Fremdmetallmanganite bildeten das Ausgangsmaterial für diese Versuche. Die Präparate mit der Struktur von $Mn_5O_9.xH_2O$ wurden nach dem Auswaschen nicht getrocknet, sondern kamen in feuchtem Zustand zur Anwendung.

Kochen mit H_2O.

Die Versuche und Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Als Vergleich wurde auch ein mit Wasser erhitztes, fremdmetallfreies $Mn_5O_9.xH_2O$ in die Tabelle aufgenommen.

Fremdmetall	Formel	Kochzeit	Diagramm	Mn im Filtrat
Ca	$CaO.7MnO_2$	17 h	Mn_5O_9	-
Zn	-	8 h	"	-
Al	$Al_2O_3.36H_2O$	14 h	(")	+
Cu	$2CuO.9MnO_2$	6 h	"	-
Mn	$MnO.7MnO_2$	16 h	γ-MnO_2	+

1. Die Fremdmetallmanganite sind stabil. Eine Umlagerung tritt beim Kochen mit Wasser nicht ein. Die vorhandenen Interferenzen erscheinen nach dem Erhitzen verstärkt und schärfer.
2. Manganomanganit ist instabil. Das zweiwertige Mangan wird beim Kochen mit Wasser zum Teil herausgelöst, wodurch die $Mn_5O_9.xH_2O$ - Struktur instabil wird und eine Umlagerung zu γ-MnO_2 stattfindet.
3. Eine Mittelstellung nimmt der Al-Manganit ein. Im Filtrat liess sich Mangan nachweisen. Das Diagramm zeigte nicht mehr ausschliesslich die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$, sondern ganz schwach auch die von γ-MnO_2.

Da auch die Analyse von Sarkar und Dhar ergab, dass die Substanz nur sehr wenig Al enthält, muss angenommen werden, dass in der

Hauptsache zweiwertiges Mangan an der Manganitbildung beteiligt ist.Immerhin hat das Aluminium eine gitterstabilisierende Wirkung.

Kochen mit Säure.

Ein Ca-Manganit mit $Mn_5O_9.xH_2O$ - Struktur wurde 24 Stunden mit verdünnter HNO_3 gekocht.Das Diagramm zeigte die Linien von γ-MnO_2 . (Versuch 140). Da sich Ca-Manganit beim Kochen mit H_2O als die beständigste Verbindung erwiesen hat,darf wohl der Schluss gezogen werden,dass alle Manganite mit $Mn_5O_9.xH_2O$ - Struktur beim Kochen mit HNO_3 eine Umlagerung zu γ-MnO_2 erleiden.

B. Manganomanganite.

Für diese Versuche wurden vier nach der Methode Christensen (siehe Seite 89) hergestellte Präparate verwendet.Alle Präparate zeigten auf dem Diagramm die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$,wobei geringe Unterschiede im Ordnungszustand feststellbar waren.

Der Sauerstoffgehalt war bei den vier Präparaten etwas verschieden.In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Unterschiede der Herstellung zusammengestellt.

Nr	Fällungstemperatur	Essigsäure	Nachbehandlung	MnO_x
133	60 - 30°	+	-	1.89
145	70 - 60°	-	4 h bei 70°	1.912
150.3	70 - 60°	-	sofort filtriert	1.955
155	70 - 60°	+	sofort filtriert	1.90

Kochen mit H_2O.

Die feuchten Präparate wurden in Wasser aufgeschlämmt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht.Im Filtrat liess sich stets eine geringe Menge Mangan nachweisen.

Die Tabelle der folgenden Seite enthält die Versuchsresultate.

Nr	MnO_x	Kochzeit	Struktur	MnO_x
133	1.89	7 h	γ-MnO_2	1.90
145	1.92	8½ h	γ-MnO_2 + α-MnO_2	1.88 (?)
150.3	1.955	16 h	α-MnO_2	-
155	1.90	1 - 50 h	γ-MnO_2	-

Da die drei ersten Versuche den Eindruck erwecken konnten,dass sich die Struktur bei längerem Erhitzen über γ-MnO_2 nach α-MnO_2 verändert,wurden einem Präparat $MnO_{1.90}$ während des Erhitzens laufend Proben entnommen.Das schon nach einstündigem Erhitzen festgestellte γ-MnO_2 war nach 51 Stunden noch unverändert und zeigte keine Anzeichen von α-MnO_2.

Damit war erwiesen,dass γ-MnO_2 kein Uebergangsstadium zu α-MnO_2 darstellt,sondern ein Endprodukt einer abgeschlossenen Umlagerung ist.

Interessant ist die Feststellung,dass aus den zwei Präparaten mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt γ-MnO_2 entstand.Enthielt das Ausgangsmaterial etwas mehr aktiven Sauerstoff,so erschien neben γ-MnO_2 noch α-MnO_2 ,das bei einem noch etwas höheren Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterials ausschliesslich aus der Umlagerung hervorging.

Kochen mit verdünnter HNO_3.

Nr	MnO_x	Kochzeit	Struktur	MnO_x
133	1.89	8 h	γ-MnO_2 + α-MnO_2	1.965
145	1.92	7½ h	α-MnO_2	1.95
155	1.90	10 h	γ-MnO_2 fehlgeordnet	-

Im Filtrat liess sich stets viel Mangan nachweisen.Das Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure führte zu denselben Strukturen wie das Erhitzen mit H_2O .Dabei wurde aber festgestellt,dass die

Behandlung des gleichen Präparates mit HNO_3 nicht zu derselben Struktur führt,wie die Behandlung mit H_2O .Das Präparat mit dem niedrigsten Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde in γ-MnO_2+ α-MnO_2 übergeführt.Aus den Präparaten mit mehr aktivem Sauerstoff entstand ausschliesslich α-MnO_2 .

C. Schlussfolgerungen.

1.Die auf verschiedenem Weg hergestellten Fremdmetallmanganite zeigen dieselbe Struktur wie die Primärprodukte der durch Fällung von Permanganat mit Mangansalz entstandenen sogenannten "Braunsteine" : $Mn_5O_9.xH_2O$.

2.Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Säure wird das zweiwertige Mangan,bzw. das Fremdmetall herausgelöst,wobei eine Umlagerung zu γ- oder α-MnO_2 eintritt.

3.Fremdmetallmanganite sind gegenüber Erhitzen mit Wasser bedeutend stabiler als Manganomanganite.Al-Manganit nimmt eine Mittelstellung ein.

4.Die Stabilität des fremdmetallfreien $Mn_5O_9.xH_2O$ und die Struktur des beim Erhitzen entstehenden MnO_2 scheint stark von der Vorgeschichte,dem Sauerstoffgehalt und der Ausbildung des kristallinen Zustandes abhängig zu sein.

5.Bei der langsamen Fällung von fremdmetallsalz-haltigen Mangansalzlösungen entsteht direkt γ-MnO_2.

6.Sowohl γ-MnO_2 wie auch α-MnO_2 sind sekundäre Produkte,aus $Mn_5O_9.xH_2O$ durch längeres Erhitzen auf 100^o entstanden.

6) Reaktion von Manganiten mit organischen,brennbaren Flüssigkeiten.

Das Präparat:Die nach Christensen durch Fällen einer Permanganatlösung mit Manganchloridlösung hergestellten Manganoxyde wurden bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Analyse eines solchen Präparates ergab $MnO_{1.926}.0.3\ H_2O$. Das Präparat war ausserordentlich feinpulvrig. Das Diagramm zeigte die Linien von $Mn_5O_9.xH_2O$. Nicht im Hochvakuum getrocknete Präparate reagierten nicht.

Der Vorgang: Eine Probe des Präparates wurde in ein Reagensglas gegeben.Dann liess man einen Tropfen einer brennbaren,organischen Flüssigkeit in das Reagensglas hinunter fallen.Unter Aufsprühen verglimmt das Oxyd.Der Flammpunkt wurde jedoch nie erreicht.Der umgekehrte Vorgang,eine organische Flüssigkeit durch Zugeben des Manganits zu entzünden gelingt nicht,da die Abkühlung zu gross ist.

Die organischen Substanzen:Mit folgenden Substanzen wurde der Versuch durchgeführt :

Alkohol bis 70%ig
Aceton
Benzol
Butylalkohol.

Das Reaktionsprodukt ist ein weisses Pulver.Es wurde röntgenographisch untersucht und erwies sich als MnO.

Die Erklärung muss in erster Linie in der äusserst feinen Verteilungsform der Präparate gesucht werden.Durch die Zugabeart der organischen Flüssigkeit entsteht eine Reibungswärme oder eine Adsorptionswärme,die genügend gross ist,um die Oxydation der organischen Substanz einzuleiten.

VII. Neuaufgefundene Strukturen.

1) Mn(II)-Mn(III)-Doppelhydroxyd.

Entstehung: Durch Oxydation einer Ammoniak und Ammonsalz enthaltenden Mangannitratlösung.(siehe Seite 68).

Strichdiagramm : Seite 67.

Nr	$\sin \vartheta_{korr}$	$\sin^2\vartheta$	Int.	hkl	a	c
1	0.1236	0.0153	sst	001		7.86
2	2478	0612	st	002		7.78
3	3437	118	m	100	3.24	
4	3641	132	m	101		
5	3867	149	s	-		
6	4163	173	s	102		
7	4932	243	s	004		7.81
8	5519	305	s	-		
9	5997	360	s	110	3.22	
10	6123	375	s	111		
11	6508	424	s	112		
		Mittelwerte			3.23	7.81

Die Indizierung gelang hexagonal und führte zu einer Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a = 3.23
c = 7.81

Das Doppelhydroxyd besitzt ein Doppelschichtengitter und kristallisiert im M_4A_1 - Typ.Die Struktur ist charakterisiert durch Schichten von gleichem Bau wie beim zweiwertigen Hydroxyd,die parallel so gegeneinander verschoben sind,dass erst die vierte senkrecht über der ersten liegt.Dazwischen ist eine Schicht von dreiwertigem Hydroxyd eingelagert.Die Dicke der Zwischenschicht

beträgt 3.13 Å. Der Abstand a der Ionen des zweiwertigen Mangans der Hauptschicht ist um 0.11 Å kleiner als beim reinen Hydroxyd.

Einige Reflexe konnten bei Annahme dieser Zelle nicht indiziert werden und mussten als Ueberstrukturlinien gedeutet werden,entstanden durch eine bestimmte Anordnung der Atome der Zwischenschichten.Die Indizierung zeigte,dass der Ionenradius des Mangans gerade die Grösse hat,dass sich ein Uebergang zwischen M_4A_1 - und C_2A_1-Typ der Doppelhydroxyde ausbildet.Näheres über diesen Strukturtyp ist der Arbeit von Feitknecht (68) zu entnehmen.

Verschiedene Beobachtungen deuten darauf hin,dass die Mannigfaltigkeit der Strukturen der Manganoxyde und Hydroxyde auf das besondere Verhältnis der Ionenradien von Mangan und Sauerstoff zurückzuführen ist.Häufig kann sich nur eine mehr oder weniger stabile Struktur bilden,die durch geringe äussere Einflüsse leicht verändert werden kann.Dies scheint auch der Grund der vielseitigen katalytischen Eigenschaften der Manganoxyde zu sein,doch liegen in dieser Richtung noch zu wenig Untersuchungen vor,als dass bestimmtere Aussagen gemacht werden können.

2) $Mn_4O_5 \cdot xH_2O$.

Entstehung:Bei der raschen Oxydation von frischem Manganhydroxyd als Zwischenprodukt.(siehe Seite 38).

Wie aus der Tabelle der folgenden Seite hervorgeht,liess sich das Diagramm sowohl tetragonal,wie auch hexagonal befriedigend indizieren.Die tetragonale Zelle entspricht derjenigen von Mn_3O_4, wobei das Gitter etwas ausgeweitet erscheint.- Das hexagonale Gitter lässt sich als Hydroxydgitter auffassen.Dabei ist der Abstand der Schichten (c) etwas erweitert worden.Der Abstand a ist nicht ganz doppelt so gross wie beim Hydroxyd,d.h. der Abstand der Manganatome in der Schicht ist etwas kleiner.

Nr	sin ϑ	Int.	hkl tetrag.	a	c	hkl hex.	a	c
1	0.1959-0.207o	st	002		9.85-9.33	001		4.925-4.661
2	0.3123	ss	022			110	6.179	
3	0.3526	m	030	8.210		020	6.320	
4	0.3859	m	222,131			002		5.007
5	0.4035	st	004		9.565	021		
6	0.4648	m	040	8.304		120	6.342	
7	0.5194	m	240	8.308		022		
8	0.6095	st	052,342			220	6.332	
9	0.6191	m	250	8.393		-		
10	0.6625	s	441			131,032		
			Mittelwerte:	8.30	9.58		6.29	4.90
			c/a :	1.154			0.779	

Die nahe Beziehung zwischen Mn_3O_4- und Hydroxydgitter geht aus der Anordnung der Sauerstoffatome in beiden Strukturen hervor. Sie sind beim Hydroxyd in hexagonal-dichtester Packung angeordnet,während beim Mn_3O_4 eine leicht verzerrte, hexagonal-dichteste Packung vorliegt.

3) Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 .

Neben dem bekannten Mn_3O_4 existiert ein von Dubois aufgefundenes γ-Mn_2O_3 ,dessen Diagramm dem von Mn_3O_4 sehr nahe steht,und dessen Struktur von Verwey und de Boer aufgeklärt wurde.(siehe Seite 8).

Im Verlauf der vorliegenden Versuche wurden auch Substanzen erhalten,die ein dem Mn_3O_4 nahestehendes Diagramm aufwiesen, deren Sauerstoffgehalt jedoch einerseits weit unter Mn_3O_4 ,andrerseits zwischen Mn_3O_4 und Mn_2O_3 lag.Die Diagramme dieser Oxyde unterschieden sich vom Mn_3O_4 - Diagramm durch Intensitätsumkehren einzelner Interferenzen,durch Linienverschiebungen und Auftreten neuer Linien.

Die Unterschiede der Feinstruktur sind die Folge einer verschieden starken Beteiligung von zwei-,drei- oder vierwertigem Mangan am Aufbau der Kristalle.

Die Vermessung und Indizierung der betreffenden Diagramme wurde so weitmöglich in der Tabelle Seite 112 zusammengestellt.Dazu muss bemerkt werden,dass keines der Diagramme vollständig mit dem von Dubois für γ-Mn_2O_3 angegebenen übereinstimmt.

Die Herstellung der Präparate:

$MnO_{1.14}$: Erstes isoliertes Produkt bei der Fällung von Hydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff.(Nr 15.1 Seite 29).

$MnO_{1.195}$: Frischgefälltes Hydroxyd 5 Minuten oxydiert.Diese Struktur bildet den Uebergang von $Mn(OH)_2$ zu Mn_4O_5 . (Nr. 25.6 Seite 38).

$MnO_{1.45}$ und $MnO_{1.50}$: Beide Präparate wurden bei der langsamen Fällung einer peroxydhaltigen Mangansulfatlösung mit Ammoniak erhalten.(Nr. 120 und 116 Seite 79).

Berechnung der Gitterausweitung bei $MnO_{1.14}$.

Aus den Sinuswerten der Tabelle auf Seite 112 wurden folgende Mittelwerte für die Gitterkonstanten berechnet:

Mn_3O_4 : a = 8.17 Å c = 9.43 Å

$MnO_{1.14}$: a = 8.24 Å c = 9.60 Å

Die Ausweitung des Gitters beträgt für beide Achsen ungefähr 1% .

4) α-Mn_2O_3 .

Neben dem durch Glühen von MnO_2 auf 600° hergestellten α-Mn_2O_3 konnte auch durch Fällung einer peroxydhaltigen Mangansulfatlösung mit Ammoniak bei 55° ein cubisches α-Mn_2O_3 erhalten werden : $MnO_{1.534}$.(Nr. 163 Seite 81).

	Mn_3O_4			$MnO_{1.14}$			$MnO_{1.195}$			$MnO_{1.45}$		$MnO_{1.5}$	
Nr	sin	Int	hkl	sin	Int	hkl	sin	Int	hkl	sin	Int	sin	Int
1	0.1959	s	111	0.1925	st	111							
2							0.2061	sst	002	0.2053	sst	0.2061	sst
3										0.2773	s		
4	0.3123	m	022	0.3056	st	022	0.3074	s	022	0.3074	ss	0.3040	ss
5	0.3338	s	122,220										
6	0.3485	st	113,221	0.3445	st	113	0.3429	m	113,221	0.3445	s+		
7							0.3568	m	130 ?	0.3526	s	0.3551	m
8	0.3875	st	131,023	0.3811	sst	131	0.3835	m	131	0.3811	m	0.3851	s
9	0.4091	m	004,032	0.4019	m	004	0.4027	m-st	004	0.4003	m	0.4051	m
10										0.4257	ss	0.4281	ss
11	0.4725	m	040	0.4671	m	040	0.4664	m	040	0.4656	m	0.4671	m
12										0.4864	ss	0.4871	ss
13	0.5284	s	240	0.5262	m	240	0.5172	m	240	0.5194	s	0.5209	m
14	0.5388	m	151,241				0.5321	ss	241	0.5366	s	0.5373	ss
15	0.5678	s	242,122	0.5620	s	242				0.5613	s	0.5628	ss
16	0.5905	s	050,340,333	0.5828	s	050				0.5743	s	0.5814	ss
17	0.6171	m	243,151	0.6060	m	243	0.6060	m	044,006	0.6095	m+	0.6116	m
18	0.6280	st	044,342,052	0.6219	st	044	0.6239	m	250	0.6239	m	0.6273	ss
19	0.6601	ss	026							0.6394	ss		
20	0.6756	m	440	0.6652	m	440	0.6673	s-m	441	0.6665	m	0.6678	s
21	0.6984	ss	442,351										
22	0.7163	s	335	0.7133	ss	335							

Nr	α-Mn_2O_3			$MnO_{1.534}$		
	sin ϑ	Int.	hkl	sin	Int.	hkl
1				0.2044	s	002
2	0.2520	s	211			
3	0.3576	sst	222	0.3535	st	222
4	0.4123	m	004	0.4043	m	004
5				0.4297	ss	330
6	0.4840	m	233	0.4772	ss	233
7	0.5277	m	015	0.5194	ss	015
8	0.5664	ss	125	0.5628	ss	125
9	0.5835	sst	044	0.5793	m	044
10	0.6368	s	235			
11	0.6698	m	154	0.6659	s	154
12	0.6852	st	262	0.6788	s	262
13	0.7009	s	361			
14	0.7157	s	444			

Die Mittelwerte der Gitterkonstanten berechneten sich nach der quadratischen Formel zu: $a = 9.35$ für α-Mn_2O_3

$a = 9.46$ für $MnO_{1.534}$

Die Ausweitung des Gitters gegenüber dem normalen cubischen α-Mn_2O_3 beträgt 0.11 Å = 1.2 % .

(Die Indizierung von α-Mn_2O_3 erfolgte nach den Angaben von Zachariasen (31).

5) γ-MnOOH .

Durch verschiedene Darstellungsarten von γ-MnOOH wurden Strukturen erhalten,die sich von der Struktur des natürlichen Manganits charakteristisch unterscheiden.Die folgende Tabelle gibt die Vermessung dieser Diagramme wieder.

I Natürlicher Manganit (Mineralogisches Institut Bern.)

II Wurde durch Tempern im Vakuum bei 165° gewonnen (Seite 26).

III Wurde durch Fällung einer peroxydhaltigen Mangansulfatlösung mit einer ungenügenden Menge NaOH oder NH_3 gewonnen.(siehe Seite 83).

Nr	I.		II.		III.	
	sin ϑ	Int.	sin ϑ	Int.	sin ϑ	Int.
1					0.2283	m
2	0.2848	st	0.2815	sst	0.2799	st
3	0.3681	m	0.3608	m	0.3600	m
4					0.3779	ss
5	0.4011	s	0.3987	st	0.3971	m
6	0.4289	m	0.4195	m	0.4186	ss
7	0.4423	s	0.4368	m	0.4376	s
8	0.5446	st	0.5395	m	0.5395	s
9	0.5700	s				
10	0.5814	st	0.5771	sst	0.5743	st
11	0.5934	s				
12	0.6468	m	0.6428	m	0.6394	s
13	0.6788	m	0.6724	m	0.6724	m

6) β-MnOOH .

Entstehung : Endprodukt der Oxydation von gefälltem Manganhydroxyd.Bei rascher Oxydation von frischem Hydroxyd entsteht β-MnOOH aus dem Zwischenprodukt Mn_4O_5 .Bei langsamer Oxydation von frischem oder gealtertem Hydroxyd entsteht β-MnOOH in allmählichen Uebergang aus dem Hydroxyd.Die dreiwertige Stufe des Mangans wurde dabei nie ganz erreicht.(siehe Seite 37 u.f.).

Indizierung von β-MnOOH.

Nr	sin ϑ	Int.	hkl hex.	a	c	hkl tetrag.	a	c
1	0.2020	st	001		4.77	002		9.55
2	0.3560	ss	111	6.54		031		
3	0.3931	m	021,002	6.58	4.92	004		9.8
4	0.4625	ss	-			040	8.34	
5	0.5232	m	022	6.55		240	8.26	
6	0.6150	m	221	6.64		052		
		Mittelwerte :		6.58	4.85		8.30	9.68

Das a der hexagonalen Indizierung musste mit Hilfe des berechneten Mittelwertes von c ermittelt werden.
Die breiten und unscharfen Linien liessen sich nur schwer genau ausmessen.Die Werte der Gitterkonstanten sind deshalb vorsichtig zu bewerten.
Wie bei Mn_4O_5 war auch hier eine hexagonale und eine tetragonale Indizierung möglich.Der Aufbau des Gitters steht wiederum in naher Beziehung zu $Mn(OH)_2$ einerseits und Mn_3O_4 andrerseits. Das heisst,es liegt eine dichteste Sauerstoff-Packung vor.

Auf Seite 52 wurde ausgeführt,dass bei der Oxydation von gealtertem Hydroxyd allmählich alle (h00)-Interferenzen verschwinden und alle Pyramidenreflexe eine Intensitätsabnahme erfahren. Dagegen tritt die Interferenz (001) bis zuletzt mit derselben Intensität auf.

Das Resultat ist eine Struktur,die dem Hydroxyd noch sehr nahe steht,indem der Schichtabstand nahezu gleich geblieben ist, während in der Schicht selbst die bestehende Ordnung zu Gunsten einer neuen Anordnung zerstört wurde.Die Neuordnung hat das Auftreten der zwei neuen Linien (Zwischenlinien) zur Folge.Aehnlich wie dies Niggli (81) bei der Oxydation von FeO zeigen konnte, wird auch hier das Sauerstoffgitter im Wesentlichen bestehen bleiben,während die Manganatome ihren Platz wechseln.

7) α-MnOOH.

Entstehung : 1) Fällung von Manganhydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff (Seite 29 u.f.)
2) Fällung einer peroxydhaltigen Mangansalzlösung mit Ammoniak (Seite 84)

Strichdiagramm siehe Seite 36 .

Die Präparate,denen diese Struktur zukam,hatten stets einen Sauerstoffgehalt von 1.50 - 1.56 .

Nach beiden Darstellungsmethoden entsteht bei Anwendung eines NaOH- oder NH_3-Ueberschusses leicht ein α-MnOOH,dessen Sauerstoffgehalt um 1.60 liegt.Das Diagramm ist durch Fehlen einiger Interferenzen ausgezeichnet.

Indizierung von α-MnOOH.

I reines α-MnOOH

II sauerstoffreiches α-MnOOH.

	I					II	
Nr	sin ϑ	Int.	hkl tetrag.	a	c	sin ϑ	Int.
1	0.2044	sst	111,002		9.44	0.2061	sst
2	0.3535	m	113,122				
3	0.3811	m	030	7.60		0.3811	m-st
4	0.4051	m	004		9.52	0.4067	m-st
5	0.4617	s	230	7.53			
6	0.4878	m-s	033			0.4878	m
7	0.5232	m	140,015	7.61		0.5232	m
8	0.6157	m	135,006		9.40	0.6157	m
9	0.6435	s	051,341			0.6441	s
10	0.6691	s	052,342				
		Mittelwerte :		7.58	9.45		
		c/a :		1.245			

Der Rauminhalt pro Sauerstoffatom wurde nach der auf Seite 12 angeführten Formel zu R = 17.0 berechnet,was mit dem für γ-MnOOH gefundenen Wert (R = 17.0) sehr gut übereinstimmt.

Die enge Beziehung des Gitters zum Mn_3O_4-Gitter,die in einem identischen c-Abstand zum Ausdruck kommt,ist auch genetisch begründet,da das α-MnOOH aus dem Hydroxyd über Zwischenprodukte entsteht,die ein Mn_3O_4 - ähnliches Gitter aufweisen.Die Kontraktion in der a-Richtung von 6.76% gegenüber Mn_3O_4 lässt auf eine

andere Anordnung der Gitterbausteine schliessen.Obschon sich auf rein formal-geometrischer Grundlage interessante Aufschlüsse über die Anordnung der Gitterbausteine berechnen lassen,kann eine genaue Festlegung der Atomlagen nur nach erfolgten Intensitätsberechnungen vorgenommen werden.

8) $Mn_5O_9.xH_2O$.

Ueber die mannigfaltigen Entstehungsmöglichkeiten siehe Seite : 29,66,87,98 u.f.

Das charakteristische Diagramm zeigt nur vier Linien.Die Ablenkungswinkel variieren bei den verschieden hergestellten Präparaten um höchstens 15".

Da sich aus einem Diagramm mit so wenig Linien praktisch beliebig viele Gitterdimensionen ableiten lassen,soll versucht werden, mit Hilfe der Beziehungen der Linien untereinander und der Beziehungen der Gitterdimensionen zu denen anderer Manganoxyde, einen Aufbau zu finden,dem eine gewisse Realität zugemessen werden kann.

Nr	sin ϑ	Int.	hkl	a	c'
1	0.1296	st	001		7.44
2	0.2588	m	002		7.46
3	0.3923	m	100	2.84	
4	0.6852	m	110	2.82	

Die Beziehungen der Sinuswerte.

1) $\sin d_3 \cdot \sqrt{3} = \sin d_4$

2) $\sin d_1 : \sin d_2 : \sin d_3 = 1 : 2 : 3$.

Auf Grund der ersten Beziehung konnte das Diagramm hexagonal indiziert werden.

Man erhält so einen Wert für das a ,der etwas kleiner ist, als der für c von Pyrolusit.Dieser Wert entspricht dem kleinsten Abstand der vierwertigen Manganatome.

Die Entstehungsmöglichkeiten,vor allem die durch Oxydation von Fe(III)- oder Al(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd,ferner der verschieden grosse Gehalt an Kationen aller Art und nicht zuletzt der schwankende Wassergehalt der Präparate sprachen für das Vorliegen eines Doppelschichtengitters.

Gestützt wurde diese Auffassung durch die grosse Aehnlichkeit des Röntgendiagramms mit dem von basischem Kobaltnitrat, dessen Struktur durch Feitknecht (82) aufgeklärt werden konnte. Analoge Doppelschichtengitter wurden auch bei Fe(II)- und Fe(III)-Hydroxyden gefunden (Keller,83).In allen Fällen sind die Linien nur entsprechend den veränderten Ionenradien verschoben.

Das Bauprincip. Das a ist gleich dem Abstand zweier Manganatome in der Hauptschicht, c ist gleich dem Abstand der Hauptschichten.

Zur Ermittlung der Dicke der Hauptschicht und der Zwischenschicht wurde das im C_6 - Typ kristallisierende Gitter von γ-MnO_2 herangezogen (siehe unten).Daraus ergab sich für die Dicke der Hauptschicht c = 4.14 Å. Aus der Differenz c'-c ergibt sich die Dicke der Zwischenschicht zu 3.31 Å.

In die Zwischenschicht kann einmal Wasser eingelagert sein,wie dies in der Formel $Mn_5O_9 \cdot xH_2O$ zum Ausdruck gebracht wurde. Infolge des sauren Charakters des vierwertigen Mangans werden vor allem auch Kationen in die Zwischenschicht eingelagert.

Diese Struktur tritt bei der Darstellung von MnO_2 auf nassem Weg meistens primär auf.Verschiedene Beobachtungen finden nun eine ungezwungene Erklärung :

1. Der in einem alkalischen Milieu entstandene "Braunstein" enthält stets wechselnde Mengen Alkali- oder Ammoniumionen.
2. Die genau vierwertige Stufe des Mangans kann nicht erreicht werden,da zweiwertiges Mangan in die Zwischenschicht eingelagert wird.Das in der Zwischenschicht befindliche Mn(II) ist "blockiert" und kann nicht weiteroxydiert werden.
3. Beim Titrieren von Mangansalzlösungen mit Permanganat tritt das zugesetzte Fremdmetallion an Stelle des zweiwertigen Mangans in die Zwischenschicht ein.Dazu muss ein Metall verwendet werden,das in der Zwischenschicht stärker festgehalten wird, als es beim Mn(II) der Fall ist.
4. Durch Erhitzen mit Wasser oder Säure werden die Ionen der Zwischenschicht herausgelöst.Dies führt zum Zusammenbruch der Doppelschichtstruktur.In einigen Fällen entsteht das Einfachschichtengitter von γ-MnO_2.Die Stabilität des Doppelschichtengitters ist durch das in der Zwischenschicht befindliche Kation bestimmt.Das übliche Erhitzen der auf nassem Wege erhaltenen primären Produkte zur Herstellung von reinem MnO_2 beruht auf diesem Vorgang.
5. Die Feststellung,dass die Fällung einer $AlCl_3$ -haltigen Manganchloridlösung mit Permanganat nur sehr wenig Al enthält, ist wahrscheinlich auf den sehr kleinen Ionenradius von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ zurückzuführen.Der Einbau von Aluminium gelang nur durch Oxydation von Al(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd.Dabei wurde eine geringe Kontraktion des Gitters in der c-Richtung festgestellt.

9) γ-MnO_2 .

Entstehung : Aus $Mn_5O_9.xH_2O$ durch Erhitzen mit Wasser oder Säure. (siehe Seite 103 u.f.)

Hexagonale Indizierung von γ-MnO_2.

Nr	sin ϑ	Int.	hkl	a	c	
1	0.2376	st	001		4.06	
2	0.3947	m	100	2.82		
3	0.4540	st	002,101		4.25	
4	0.5983	sst	102			
5	0.6852	s	110	2.82		
6	0.7040	m	003,200		4.11	
		Mittelwerte :		2.82	4.14	c/a = 1.465

Die hexagonale Indizierung führt zu einer Struktur,die dem C_6-Typ der Hydroxyde sehr nahe steht.Es ist dies das erstemal, dass dieser Typ bei vierwertigem Metall festgestellt werden konnte. Nach der auf Seite 12 angegebenen Formel wurde der Rauminhalt pro Sauerstoffatom zu R = 14.5 gefunden.Die Uebereinstimmung mit R = 14.2 bei Pyrolusit verleiht den berechneten Gitterkonstanten eine gewisse Realität.

Die Struktur kann als eine Zwischenform von C_6-Typ und NiAs-Typ aufgefasst werden.Das Material der Zwischenschichten ist statistisch verteilt.Ein ähnlicher Fall wurde von Bucher beim basischen Cadmiumfluorid festgestellt (84).

γ-MnO_2 unterscheidet sich von $Mn_5O_9.xH_2O$ ungefähr so, wie der C_6-Typ der Hydroxyde von der α-Form der Hydroxyde.

10) α-MnO_2 .

Obschon einzelne Linien des Diagramms mit solchen von Pyrolusit zusammenfallen, musste von einer Indizierung abgesehen werden.

Vermessung von α-MnO_2

Nr	sin ϑ	Int.
1	0.1348	st
2	0.1925	st
3	0.3090	st
4	0.3987	st
5	0.4438	st
6	0.5247	st
7	0.5878	s
8	0.6246	st
9	0.6724	s
10	0.7115	st
11	0.7370	s

VIII. Zusammenfassung.

1) Es wird eine kurze Zusammenfassung über die in der Literatur beschriebenen Erscheinungen der Autoxydation von Manganhydroxyd und der Eigenschaften der höheren Manganoxyde gegeben.Die bekannten Manganoxyd-Strukturen werden zusammengestellt und die Nomenklatur wird bereinigt.

2) Mit Hilfe einer besonderen Apparatur,die die Isolierung von Zwischenprodukten gestattet,wird die Oxydation von Manganhydroxyd bei verschiedenen Versuchsbedingungen röntgenographisch und analytisch verfolgt.

3) An Hand der Versuchsergebnisse wird ein vorläufiges Reaktionsschema aufgestellt.

4)Bei der Fällung von Hydroxyd unter Einleiten von Sauerstoff oder Luft entsteht sofort eine Substanz mit der Struktur von γ-Mn_2O_3 ,die durch weitere Sauerstoffaufnahme in α-MnOOH und $Mn_5O_9 . xH_2O$ übergeführt wird.Die dreiwertige Stufe des Mangans wird nur in Gegenwart eines Alkaliüberschusses überschritten. Erfolgt die Fällung mit einer ungenügenden Menge Alkali,so wird die Oxydation genau bei der dreiwertigen Stufe abgebrochen.In diesem Fall ist das Endprodukt α-MnOOH.

5) Je mehr Alkali zugegen ist,umso grösser ist die Oxydationsgeschwindigkeit,und umso mehr aktiven Sauerstoff enthält das Endprodukt.Die Stufe MnO_2 wird jedoch in keinem Fall erreicht.

6) Die Oxydation von gefälltem Hydroxyd führt nur bis zur dreiwertigen Stufe,und das Endprodukt besitzt die Struktur β-MnOOH. Als Zwischenprodukte können bei der raschen Oxydation von frischem Hydroxyd γ-Mn_2O_3 und Mn_4O_5 festgestellt werden,während

bei der langsamen Oxydation von gealtertem Hydroxyd ein allmählicher Uebergang von der Hydroxyd-Struktur zu β-MnOOH führt.

7) Der Einfluss der Alkalikonzentration ist beim gefällten Hydroxyd gerade umgekehrt wie bei der Fällung unter Einleiten von Sauerstoff,indem die Oxydation umso langsamer erfolgt,je mehr Alkali zugegen ist.

8) Verschiedene Unstimmigkeiten der strukturellen Veränderungen können nachträglichen Umlagerungen instabiler Zwischenprodukte in die stabile Mn_3O_4-Struktur zugeschrieben werden.Je weniger aktiven Sauerstoff das primäre Oxydationsprodukt mit Hydroxydstruktur enthält,umso instabiler ist es.

9) Der Verlauf der Oxydation von Ammoniak und Ammonsalz enthaltenden Mangansalzlösungen ist von den Versuchsbedingungen äusserst empfindlich abhängig.Als Endprodukte können die verschiedensten Zusammensetzungen und Strukturen erhalten werden.
Vor allem ist das Aequivalentverhältnis $Mn:NH_4^+$ und das pH für den Verlauf von entscheidender Bedeutung.In einem bestimmten Fall,der näher untersucht wird,führt die Oxydation über die Zwischenprodukte Mn(III)-Mn(II)-Doppelhydroxyd, γ-Mn_2O_3 und α-MnOOH zu dem Endprodukt $Mn_5O_9.xH_2O$.

10) Durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in eine mit viel Ammonsalz und Ammoniak versehene Mangansalzlösung bei erhöhter Temperatur kann auf einfachem Weg Mn_3O_4 hergestellt werden.

11) Auch die Fällung von peroxydhaltigen Mangansalzlösungen hat,je nach den Versuchsbedingungen,die verschiedensten Reaktionsprodukte zur Folge.
In Lösung befindliches,komplex gebundenes,zweiwertiges Mangan kann bei etwa 60° mit suspendiertem höherwertigen Manganoxyden unter Bildung von Mn_3O_4 oder γ-Mn_2O_3 reagieren.Diese Reaktions-

möglichkeit tritt bei langsamer Ammoniakzugabe in Erscheinung.

Als Endprodukt des vollständigen Reaktionsablaufes erscheint in Gegenwart eines Ammoniak- oder Alkaliüberschusses stets $Mn_5O_9.xH_2O$ .Durch Erhitzen der Suspension nach der Fällung wird der vollständige Ablauf der Oxydation unterbrochen.Als Ursache der Unterbrechung kommt die Zerstörung des Oxydationsmittels infolge katalytischer Zersetzung durch Manganoxyde in Betracht.Daneben besteht jedoch die Möglichkeit,dass instabile Zwischenprodukte der Oxydation infolge der erhöhten Temperatur stabilisiert oder umgelagert werden,zu Strukturen,die nicht oder nur schwer oxydierbar sind.Das Auftreten von α-MnOOH muss auf diese Erscheinung zurückgeführt werden.
γ-MnOOH entsteht bei Fällungen mit einer ungenügenden Menge Alkali oder Ammoniak.
Fällungen bei erhöhter Temperatur führen zu α-Mn_2O_3 und Mn_3O_4.

12) Verschiedene Herstellungsmethoden von künstlichem Braunstein und von Manganiten führen primär zu Substanzen mit der Struktur von $Mn_5O_9.xH_2O$.Eingehende Betrachtungen ergeben,dass es sich um ein Doppelschichtengitter handelt.Die Hauptschicht enthält das vierwertige Mangan in hexagonaler Anordnung.In die Zwischenschichten werden Kationen oder H_2O in wechselnden Mengen eingelagert.Durch Erhitzen mit H_2O oderSäure werden die Bestandteile der Zwischenschichten herausgelöst,was zum Zusammenbruch des Gitters führt.Je nach der Vorgeschichte,der Zusammensetzung und der Behandlung entsteht aus $Mn_5O_9.xH_2O$ γ- oder α-MnO_2.
Fremdmetallmanganite mit Ca,Zn oder Cu in der Zwischenschicht sind gegenüber Erhitzen mit Wasser bedeutend stabiler als Präparate,deren Zwischenschicht Mn(II) ,Alkali oder Ammoniak enthält. Aluminium nimmt eine Mittelstellung ein.

δ-und α-MnO_2 entstehen nicht primär, sondern nur aus $Mn_5O_9.xH_2O$ durch Herauslösen der Zwischenschicht.

13) δ-MnO_2 kann hexagonal indiziert werden und besitzt eine dem C_6-Typ zweiwertiger Hydroxyde entsprechende Struktur.

14) Die Diagramme von Mn_4O_5 und β-MnOOH können sowohl tetragonal wie auch hexagonal indiziert werden. Der Aufbau der beiden Gitter steht in naher Beziehung zu den Gittern von $Mn(OH)_2$ und Mn_3O_4 und ist charakterisiert durch dichteste Packung der Sauerstoffatome.

15) α-MnOOH kann tetragonal indiziert werden. Die Struktur kann aus dem Mn_3O_4-Gitter abgeleitet werden.

Literaturverzeichnis.

1 Feitknecht und Bedert,Helv. 24 (1941) 694.
2 Meyer und Nerlich, Z.anorg.allg.Chem. 116 (1921) 117.
3 Meyer und Gulbins, Z.anorg.allg.Chem. 155 (1926) 66.
4 Lievin und Hermann,Compt.rend. 200 (1935) 1474.
5 Hermann, Compt.rend. 202 (1936) 419.
6 Simon, Z.anorg.allg.Chem. 232 (1937) 369.
7 Dubois, Ann.chim. 5 (1936) 412.
8 Le Blanc und Wehner,Z.phys.Chem. 168 (1934) 59.
9 Baroni, Gazz.chim.Ital. 70 (1940) 478.
10 Holtermann, Ann.chim. 14 (1940) 194.
11 van Bemmelen, J.prakt.Chem. 23 (1881) 347.
12 Liepatoff, Koll.Z. 39 (1926) 127.
13 Biltz und Ralphs,Nachr.Ges.Wiss.Göttingen (1930) 189.
14 Glemser, Z.Elektrochem. 45 (1939) 820.
15 Drucker und Hüttner,Z.phys.Chem. 131 (1927) 237.
16 Simon und Feher,Koll.Z. 54 (1931) 49.
17 Siemonsen, Z.Elektrochem. 45 (1939) 637.
18 Pavlowitsch, Compt.rend. 200 (1935) 71.
19 Levi, Rend.R.Istit.Lomb.di Sci.e Lett. 57 (1924) 619.
20 Fontana, Gazz.chim.Ital.56,396.
21 Ott,Z.f.Krist. 63 (1925) 222.
22 Goldschmidt,G.V. VII (1926).
23 Broch,Z.phys.Chem. 127(1927) 446.
24 Aminoff,Strukturberichte I 195.
25 Natta, Gazz.chim.Ital. 58 (1928) 344.
26 Simon, Z.angew.Chem. 48(1928) 472.
27 de Schulten, Compt.rend. 105 (1887) 1265.
28 Aminoff, Z.Krist. 64 (1926) 475.
29 Holgersson, Strukturberichte I 417.
30 Verwey und de Boer, Rec.trav.chim.Pays Bas 55 (1936) 531.
31 Zachariasen, Z.Krist. 67 (1928) 455.
32 Pauling, Z.Krist. 75 (1930) 128.
33 Mason,Geolog.Föreningens i Stockholm Förhandlingar 65 (1943)97.
34 Aminoff, Kgl.Svenska Vetendskapakad.Handl. 9 Nr.5 (1931) 14.
35 Ferrari und Scherillo, Z.Krist. 78 (1931) 496.

36 Garrido, Bull.Soc.France Min. 58 (1935) 224.
37 Buerger, Z.Krist.(A) 95 (1936) 163.
38 Dubois, Ann.chim. 11,5 (1936) 434.
39 Vaux, Mineralog.Mag. 24 (1937) 521.
40 Ramsdell, Amer.Min. 17 (1932) 143.
41 Ferrari, Rend.d.Accad.Nac.d.Lincei 3 (1926) 224.
42 Goldschmidt, G.V. VI. (1926).
43 St.John, Phys.Rev. 21 (1923) 389.
44 Schossberger, Batterien 9 (1940) 33.
45 Glemser, Ber. 1939 , 1879.
46 Vanino, Präparative Chemie,anorg.Teil.
47 Switzer, Strukturberichte VI (1938) 153.
48 Bernal, Trans.Farad.Soc. 24 (1938) 834.
49 Strunz, Naturwiss. 31 (1943) 89.
50 Niggli,Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie (II) 1942.
51 Meyer und Ronge,Z.angew.Chem. 52 (1929) 637.
52 Willstätter und Kraut,Ber. 59 (1926) 2541.
53 Le Blanc und Eberius, Z.analyt.Chem. 89 (1932) 81.
54 Glaser, Z.anorg.allg.Chem. 36 (1903) 1-
55 Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (1938).
56 Fricke und Hüttig, Handbuch(Seite 517).
57 Herz, Z.anorg.allg.Chem. 21 (1899) 249.
58 Weitz und Müller, Ber. 58 (1925) 368.
59 Weitz, Z.angew.Chem. 37 (1924) 391.
60 Brezina, C.B. 1925 II 1259.
61 Greenberg und Walden, J.chem.physics 8, 645.
62 Bjerrum, C.B. 1941 II 2901.
63 Fox, J.phys.chem.Soc. 63 (1941) 1779.
64 Britton, J.chem.Soc. 127 (1925) 2115.
65 Christensen,1894.
66 Meyer und Nerlich, Z.anorg.allg.Chem. 116 (1921) 125.
67 Jörensen, Wasserstoffkonzentration 1934 , 109.
68 Feitknecht, Helv. 25 (1942) 555.
69 Carnot, Compt.rend. 107 (1888) 999,1150.
70 Gorgeu, Bull.soc.chim. 3 (1890) 401.
71 Carnot, Bull.soc.chim. 1 (1889) 279.
72 Carnot, Bull.soc.chim. 3 (1890) 674.
73 Gorgeu, Bull.soc.chim. 1 (1890) 781.

74 Carnot, Bull.soc.chim. 9 (1893) 214.
75 Carnot, Bull.soc.chim. 9 (1893) 613.
76 Dubois, Compt.rend. 199 (1934) 1310.
77 Christensen, Z.anorg.allg.Chem. 27 (1901) 321.
78 Fricke und Hüttig,Handbuch der allg.Chemie IX. 294.
79 Ullmann, Handbuch Bd.3, Seite 217.
80 Sarkar und Dhar, Z.anorg.allg.Chem. 121 (1922) 135.
81 Niggli, Vortrag Bern 1943.
82 Feitknecht, Helv. 20 (1937) 177.
83 Keller, Dissertation Bern,noch nicht veröffentlicht.
84 Bucher, Dissertation Bern 1943.